

В. К. Николаенко



**СБОРНИК ЗАДАЧ  
ПО  
ХИМИИ  
ПОВЫШЕННОЙ  
ТРУДНОСТИ**

*ℓ*

Учебное пособие  
для средних учебных заведений

РОСТ



МОСКВА 1996

## ОГЛАВЛЕНИЕ

**В. К. Николаенко**  
 Сборник задач по химии повышенной трудности: Учебное пособие  
 для средних учебных заведений / Под ред. проф. Г. В. Лисичкина.  
 — М.: РОСТ, МИРОС, 1996. — 192 с.  
 ISBN 5-7084-0103-6

В пособие включены задачи повышенной сложности по неорганической и органической химии, составленные автором, а также (небольшая часть) ранее опубликованные. Рассмотрены приемы решения как типовых (стандартных) задач, так и задач разного уровня сложности.

Сборник адресован прежде всего учителям химии средних учебных заведений для углубленного преподавания предмета и учащимся для подготовки к участию в олимпиадах по химии и к вступительным экзаменам в вузы.

Книга издана при участии ТОО "СКРИН"

Научный редактор проф. Г. В. Лисичкин  
 Рецензент: проф. Л. А. Коробейникова

Изд. № Ф30(03). © Николаенко В. К., 1996  
 ISBN 5-7084-0103-6 © Московский институт  
 развития образовательных систем, 1996

Об этой книге и ее авторе . . . . .	4
Предисловие . . . . .	5
Список условных обозначений . . . . .	7
<b>Глава 1. Способы решения стандартных задач по химии . . . . .</b>	<b>8</b>
Общие принципы решения . . . . .	8
Расчетные задачи с неполным условием . . . . .	11
Прямой алгебраический способ . . . . .	18
Способ пропорционального расчета . . . . .	23
Способ решения с использованием систем уравнений . . . . .	28
Особенности олимпиадных задач . . . . .	34
<b>Глава 2. Задачи по общей и неорганической химии . . . . .</b>	<b>50</b>
Периодический закон и строение вещества. Закон эквивалентов . . . . .	50
Электролитическая диссоциация и равновесия в растворах . . . . .	52
Уравнения реакций и стехиометрические соотношения . . . . .	55
Химия элементов . . . . .	57
Разные задачи . . . . .	62
Решения задач главы 2 . . . . .	69
<b>Глава 3. Задачи по органической химии . . . . .</b>	<b>124</b>
Углеводороды и их производные . . . . .	124
Кислородосодержащие органические соединения . . . . .	129
Разные задачи . . . . .	131
Решения задач главы 3 . . . . .	140
<b>Приложение . . . . .</b>	<b>185</b>
Список рекомендуемой литературы . . . . .	191

## Об этой книге и ее авторе

Предлагаемый вниманию читателей задачник предназначен для учащихся химических классов и школ с углубленным изучением химии и смежных дисциплин. Он будет незаменимым пособием для подготовки к химическим олимпиадам различных этапов — от школьного до международного. Кроме того, задачник полезен студентам техникумов и вузов в качестве дополнительного учебного пособия, в особенности при изучении ионных равновесий в растворах и органической химии. Ценную информацию для себя найдет там и учитель общеобразовательной школы: многие из приведенных в пособии задач можно с успехом использовать на уроке и, тем более, во внеклассной работе.

Для школьника решение сложных химических задач — интересный и творческий процесс. Результат его часто оригинален и нестандартен. Однако, чтобы научиться решать сложные задачи, необходимо освоить решение более простых, типовых задач. Поэтому книга состоит из трех глав, первая из которых представляет собой по сути руководство по методике решения типовых химических задач. Две другие главы содержат задачи повышенной трудности (расположены по мере возрастания последней) по общей и неорганической (глава 2) и органической (глава 3) химии. Все 276 задач снабжены детальным разбором решений. Безусловным достоинством книги является то, что большинство собранных в ней задач оригинальны и составлены автором.

Вадим Константинович Николаенко — талантливый химик и преподаватель. В недавнем прошлом он — заведующий кабинетом химии Кировоградского областного института усовершенствования учителей, ныне — преподаватель химии Кировоградского лицея — одного из лучших средних учебных заведений Украины, член жюри Украинской химической олимпиады. В. К. Николаенко воспитал большую группу химиков, которые теперь учатся или работают в ведущих химических учреждениях.

Данный сборник — вторая и, хочется надеяться, не последняя книга автора. Первая книга «Решение задач повышенной трудности по химии» издана в Киеве в 1990 г. и быстро разошлась. Не сомневайтесь, что и настоящее издание также найдет своего читателя и будет чрезвычайно полезным для него.

Ответственный редактор, проф. Г. В. Лисачкин

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Главная цель настоящего учебного пособия заключается в том, чтобы помочь учителю в формировании у учащихся навыков творческого мышления в области химии путем решения задач повышенной сложности. При этом требуется не следование какой-то определенной, известной схеме, а поиск нестандартных вариантов. Важной целью является и помочь учащемуся в сознательном выборе учебного задания для продолжения своего образования. И кроме того, решение задач повышенной сложности поможет формированию таких качеств характера, как внимательность, восприимчивость, последовательность и целеустремленность.

В предлагаемом сборнике в отличие от изданных ранее более подробно рассмотрены способы решения стандартных (типовых) задач по химии, большая часть которых составлена автором и публикуется впервые, а некоторые включались ранее в пособия для абитуриентов вузов химического профиля. Расширена область применения пособия за счет включения в него заданий, как рассчитанных на уровень общеобразовательной школы (для контрольных работ по химии), так и олимпиадного уровня, т. е. более сложных. Достаточно полно представлены задачи по органической химии, которым посвящена целая глава. При подготовке пособия были учтены изменения в научно-методическом уровне преподавания предмета в школах в связи с введением нового курса «Общей химии», значительное количество заданий включено дополнительно к программам.

Сборник состоит из трех глав. В главе 1 рассмотрены способы решения стандартных (типовых) задач, в том числе и элементарных. Задания рассчитаны в основном на школьников, впервые приступающих к решению задач повышенной сложности. Этим объясняется и структурное отличие главы 1 от двух последующих — разделы ее посвящены рассмотрению *математических* способов решения задач по химии, т. е. даются как бы необходимое математическое обеспечение дальнейшей работы. Анализ решений и ответы на задачи приводятся непосредственно вслед за условием каждой, что также облегчает восприятие материала. В главах 2 и 3 решения и ответы даны блоками в конце каждой из них.

Автор стремится использовать наиболее современные и «экономные» методы решения, которые, конечно, не являются единственно возможными. В практике учителей нужно только приветствовать поиск и других, может быть, более изящных и смелых способов решения отдельных задач.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПС — периодическая система элементов Менделеева.

$A_r(X)$  — относительная атомная масса элемента X.

$C(X)$  — молярная концентрация элемента X в растворе.

$D_r(G_1)$  — относительная плотность газа  $G_1$  по газу  $G_2$ .

$M_r(X)$  — относительная молекулярная масса элемента X.

$M(X)$  — молекулярная масса элемента X (например,  $M(Al) = 27$  г/моль).

$m(X)$  и  $V(X)$  — масса и объем вещества X (раствора, компонента, смеси).

$m_m(X)$  — молярная (молярная) масса вещества X, г/моль.

Для равновесных молярных концентраций веществ, ионов и т. д. в пособии используется традиционное обозначение  $[X]$ , а не  $c$ .

$N_A$  — постоянная Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

$n_2$  — число молей эквивалентов (по ГОСТу — количество вещества эквивалента).

$n(X)/V$  — молярная концентрация, моль/л. (Эту единицу измерения часто обозначают  $M$ , например, 0,1  $M$  раствор.)

$\mathcal{E}(X)$  — эквивалентная масса вещества X (молярная масса эквивалента). Например,  $\mathcal{E}[Al] = 9$  г/моль.

$n$  — нормальность раствора (например, 2  $n$ .  $H_2SO_4 = 1 M H_2SO_4$ ).

$V_m$  — молярный объем газа (отношение объема газа к количеству вещества). н. у. — нормальные условия ( $P = 101,325$  кПа,  $25^\circ C$ ). Например,  $V_m$  (газа) = 22,414 л/моль (н. у.).

$V_2$  — эквивалентный объем (объем моли эквивалентов). Например,  $V_2 = 5,6$  л/моль (н. у.).

$\omega(X)$  — массовая доля компонента X, определяемая как отношение массы X к массе всей системы (например,  $\omega(X) = 0,65$ , или 65%).

$\nu(X)$ ,  $n(X)$  — количество вещества, или число молей X.

$\rho$  — плотность вещества или системы (например,  $\rho$  (р-ра) = 1,56 г/см<sup>3</sup>).

$\varphi(X)$  — объемная доля компонента X (отношение объема X к объему всей системы). Например,  $\varphi(CO) = 0,344$  (34,4%).

В главе 2 представлены задачи повышенной сложности по общей и неорганической химии, а в главе 3 — по органической. Задачи расположены по степени возрастания сложности, поэтому, например, решение задачи 2.2 помогает подойти к решению задачи 2.3. В наиболее сложных случаях требуется обращение к средствам вычислительной техники.

Практически все задачи, включенные в главы 2 и 3, составлены автором и публикуются впервые. Более трудные задачи помечены одной звездочкой, а двумя — те, решение которых требует привлечение дополнительной литературы, и так называемые исследовательские задачи, не имеющие во многих случаях однозначного решения.

Материал этих глав скомпонован в соответствии с разделами курса «Общей химии».

В главе 3, целиком посвященной задачам по органической химии, при анализе решений в ряде случаев сокращены громоздкие описания протекания и механизмов реакций. Предполагается, что этот материал может быть восполнен учителем.

Некоторые задания направлены на расширение эрудиции учащихся в области химии. По усмотрению учителя отдельные задания могут быть упрощены и усложнены при введении, например, дополнительной информации.

Терминология в настоящем пособии выдержана в основном в рамках СИ (ГОСТ 8417—81) с учетом сложившейся литературной и научной практики, допускающей использование в отдельных случаях некоторых внесистемных терминов (молярность, нормальность, содержание и др.).



# ГЛАВА 1

## СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ЗАДАЧ ПО ХИМИИ

### Общие принципы решения

Существуют всевозможные способы решения расчетных задач, различные по своей трудоемкости, универсальности и другим характеристикам, причем часто одна и та же задача может быть решена несколькими способами. В одних случаях для решения достаточно составить простейшую пропорцию, в других — систему уравнений с несколькими неизвестными, в третьих — нет очевидных способов решения и приходится перебирать различные начальные гипотезы, пока полученные результаты или возникшие противоречия не подскажут пути к решению.

Во многих стандартных задачах все необходимые для их решения данные заложены непосредственно в условии, и в этих случаях нет необходимости искать метод (способ) решения: достаточно этап за этапом провести расчеты, пользуясь известными формулами, простейшими пропорциями и тривиальными алгебраическими соотношениями. Примером может служить громоздкая по оформлению, но элементарная по своей сути задача:

1.1. Вычислите массовые доли веществ в растворе, полученном при сливании 100 мл 10% раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho_1 = 1,083 \text{ г/мл}$ ) и 150 мл 4% раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $\rho_2 = 1,04$ ) после отделения образовавшегося осадка.

Решение можно разбить на этапы.

1. Вычисление масс растворов и растворенных веществ:

$$m_1(p\text{-ra}) = \rho_1 V_1 = 108,3 \text{ г}; \quad m_2(p\text{-ra}) = \rho_2 V_2 = 156 \text{ г}; \quad (\text{CaCl}_2) = m_1 \omega_1 = 108,3 \cdot 0,1 = 10,83 \text{ г}; \quad m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = m_2 \omega_2 = 156 \cdot 0,04 = 6,24 \text{ г}.$$

2. Нахождение количества вещества  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :

$$n(\text{CaCl}_2) = m(\text{CaCl}_2)/M(\text{CaCl}_2) = 10,83/111 = 0,09757 \text{ моль}; \\ n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = m(\text{Na}_3\text{PO}_4)/M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 6,24/163,9 = 0,03807 \text{ моль}.$$

3. Установление вещества, находящегося в избытке: из уравнения реакции  $3\text{CaCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaCl}$  следует, что  $\text{CaCl}_2$  находится в избытке, а  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  прореагирует полностью.

4. Нахождение масс образовавшихся веществ:

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = n(\text{Na}_3\text{PO}_4)/2 = 0,01904 \text{ моль};$$

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = n \cdot M = 0,01904 \cdot 310,2 = 5,906 \text{ г}; \\ n(\text{NaCl}) = 3n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,1142 \text{ моль}; \\ m(\text{NaCl}) = n \cdot M = 0,1142 \cdot 58,44 = 6,674 \text{ г}.$$

5. Нахождение массы остатка  $\text{CaCl}_2$ : прореагировало  $\text{CaCl}_2$ :  $n_3 = 3/2n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,05711$  моль;

$$m_1(\text{CaCl}_2) = n_3 \cdot M(\text{CaCl}_2) = 6,339 \text{ г}; \\ m(\text{остатка}) = 10,83 - 6,339 = 4,491 \text{ г}.$$

6. Вычисление массы образовавшегося раствора:

$$m_3(p\text{-ra}) = m_1(p\text{-ra}) + m_2(p\text{-ra}) - m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 258,39 \text{ г}.$$

7. Вычисление массовых долей солей в растворе:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = m(\text{CaCl}_2)/m_3 = 0,0174;$$

$$\omega(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/m_3 = 0,0258.$$

При решении данной задачи были использованы: формула зависимости массы от плотности, массы от количества вещества, зависимость массы компонента от массы системы и массовой доли компонента, составление пропорций по уравнениям, а также закон сохранения массы вещества (этап 6). Сравним эту задачу со следующей.

1.2. Определите объем водорода, выделившегося при взаимодействии 4,6 г натрия и 62,5 мл 95,5%-го раствора этанола ( $\rho = 0,8 \text{ г} \cdot \text{мл}$ ). Вычислите массовые доли вещества в образовавшемся растворе.

Здесь трудность состоит в том, что натрий одновременно реагирует с водой и этанолом, но вычисление объема выделившегося водорода вполне очевидно, поскольку в любом случае на 1 моль прореагировавшего натрия выделится 1/2 моль  $\text{H}_2$ . По условию  $n(\text{Na}^+) = 4,6/23 = 0,2$  моль, следовательно выделится 0,1 моль  $\text{H}_2$ , или 2,24 л (н.у.). Сложнее определить массовые доли веществ в образовавшемся растворе. В результате взаимодействия натрия с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  образуется  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , а при взаимодействии с водой —  $\text{NaOH}$ . При наличии в системе воды  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  гидролизуется до  $\text{NaOH}$ , но при избытке спирта и  $\text{NaOH}$  протекает обратная реакция (в действительности устанавливается равновесие:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ ). Вычислим массу количества вещества  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в исходной системе:  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) = 62,5 \cdot 0,8 \cdot 0,95 = 47,75 \text{ г}$ ;  $m_0(p\text{-ra}) = 62,5 \cdot 0,8 = 50 \text{ г}$ ;  $m(\text{H}_2\text{O}) = 2,25 \text{ г}$ ;  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) = 1,038$  моль;  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,125$  моль. Поскольку  $n(\text{H}_2\text{O}) < n(\text{Na}) < n(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})$ , можно считать, что вода полностью прореагировала с натрием, а избыток натрия прореагировал со

### Расчетные задачи с неполным условием

спиртом с образованием этилата. Следовательно, в результате реакции образовалось  $n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,125$  моль;  $m(\text{NaOH}) = 0,125 \cdot 40 = 5$  г.

Со спиртом прореагировало  $0,2 - 0,125 = 0,075$  моль  $\text{Na}$  и образовалось  $0,075$  моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ .  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) = 0,75 \cdot 68 = 51$  г. Масса раствора после реакции:

$$m_2(\text{p-ра}) = m_0(\text{p-ра}) + m(\text{Na}) - m(\text{H}_2) = 50 + 4,6 - 0,2 = 54,4 \text{ г.}$$

Масса спирта в образовавшемся растворе  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 54,4 - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) - m(\text{NaOH}) = 44,3$  г;  $\omega(\text{NaOH}) = 5/54,4 \approx 0,092$ ;  $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) = 51/54,4 \approx 0,93$ ;  $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 44,3/54,4 \approx 0,814$ .

Как следует из самого решения, более подготовленный учащийся мог не довести решение до конца из-за того, что не сумел бы установить состав раствора после реакции, а менее подготовленный мог бы получить правильный ответ, исходя из некорректного предположения, что натрий вначале реагирует с водой, а затем со спиртом.

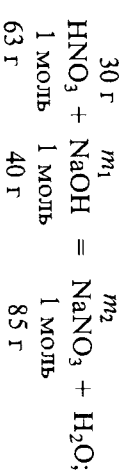
Очевидно, далеко не каждая задача может быть решена способом поэтапного расчета, и тогда необходимо искать иные подходы к решению. Наиболее общий способ решения, связанный с расчетами по химическим уравнениям, следующий: вначале предполагается, что в превращении участвуют те количества (число молей) вещества, которые фигурируют в уравнении реакции, а затем полученные соотношения сопоставляются с условием. В наиболее простом случае делается пересчет с помощью пропорции.

Решая любую задачу, можно использовать способ так называемой произвольной гипотезы, когда одной из величин, имеющей размерность (массу, объем, количество вещества и т. д.), задается какое угодно произвольное, удобное для дальнейших вычислений значение, а затем уже делается пересчет на конкретные условия задачи. Здесь существуют два момента. Во-первых, произвольное значение можно приписать только одной величине и только один раз, а остальные величины следует выводить из уравнений реакций и данных условия задачи или же выразить через неизвестные. Во-вторых, способ «произвольной гипотезы» справедлив исключительно для величин, имеющих размерность, и ни в коей мере не применим для безразмерных величин (массовых и объемных долей, относительных плотностей и т. д.). Таким образом, все безразмерные величины приходится выражать через неизвестные (если нет возможности вычисления их способом поэтапного расчета или каким-либо иным). Описанный прием рекомендуется в первую очередь для решения расчетных задач с неполным условием.

Распространенной разновидностью расчетных задач являются задачи с неполным условием, в котором не хватает одного или нескольких элементов, которые следовало бы задать к типичной, решаемой по определенному алгоритму, например, способом поэтапного расчета. Решение задачи может основываться на самых различных гипотезах. Так, можно принять, что масса (объем) вещества (раствора, смеси) составляет 100 г, 1 г (1 л, 100 л); также можно предположить, что в превращении участвует любое целое или нецелое число молей реагирующих или образующихся веществ и т. д. Однако не все способы равноценны с точки зрения трудоемкости. В качестве примера приведем следующую простейшую задачу с неполным условием.

1.3. Вычислите массу натрия в растворе, полученном в результате осторожной нейтрализации при охлаждении 30%-го раствора азотной кислоты 20%-м раствором гидроксида натрия.

Решение. Пусть масса раствора  $\text{HNO}_3$  составляет 100 г, тогда в нем будет содержаться 30 г  $\text{HNO}_3$ . Вычислим, какая масса  $\text{NaOH}$  прореагирует с  $\text{HNO}_3$  и какая масса соли при этом образуется.



$m(\text{NaOH}) = 19,05$  г;  $m(\text{NaNO}_3) = 40,5$  г. Масса раствора  $\text{NaOH}$  составит  $19,05/0,2 = 95,25$  г, а сумма масс растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$  —  $195,25$  г. Массовая доля соли в растворе составляет в этом случае  $\omega(\text{NaNO}_3) = 40,5/195,25 \approx 0,21$  или 21%.

С п о с о б II. Если прореагировал 1 моль  $\text{HNO}_3$  и 1 моль  $\text{NaOH}$ , то образовался 1 моль  $\text{NaNO}_3$ .

$$m_1(\text{p-ра}) = m_M(\text{HNO}_3)/\omega_1 = 210 \text{ г};$$

$$m_2(\text{p-ра}) = m_M(\text{NaOH})/\omega_2 = 200 \text{ г};$$

$$\omega(\text{NaNO}_3) = m_M(\text{NaNO}_3)/(m_1 + m_2) = 0,21.$$

Преимущества способа II очевидны. Вообще следует заметить, что способ расчета на 1 моль или другое целое число молей одного из веществ является наиболее рациональным при решении задач с неполным условием, связанных с превращением вещества. Однако

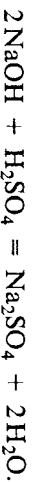
следует выбирать оптимальный путь в каждом конкретном случае, исходя из начальных данных. Рассмотрим решения нескольких типичных задач.

1.4. В каком объеме соотношении следует приготовить смесь пропана и бутана ( $C_3H_8$ ) = 30% с воздухом для полного сгорания углеводородов?

Пусть в смеси содержится 3 моль  $C_3H_8$ , тогда  $n(C_4H_{10}) = 7$  моль. Из уравнений реакций сгорания  $C_3H_8$  и  $C_4H_{10}$  следует, что на 1 моль  $C_3H_8$  расходуется 5 моль  $O_2$ , а на 1 моль  $C_4H_{10}$  идет 6,5 моль  $O_2$ . Общий расход кислорода на сжигание 10 моль смеси газов составит  $5 \cdot 3 + 6,5 \cdot 7 = 60,5$  моль. Приняв, что в воздухе объемная доля кислорода составляет  $1/5$ , получаем  $V(\text{смеси}) : V(\text{воздуха}) = 10 : (60,5 \cdot 5) = 1 : 30$ .

1.5. Во сколько раз число молей воды в растворе, полученном при осторожной нейтрализации 20%-го раствора гидроксида натрия 35%-ым раствором серной кислоты, превышает число молей воды в исходном растворе щелочи?

Решение. Пусть масса раствора NaOH составляет 100 г, тогда  $m(NaOH) = 20$  г. Вычислим, какая масса  $H_2SO_4$  может прореагировать с 20 г NaOH и какая масса воды при этом образуется. Уравнение реакции:



Из элементарных пропорций получаем:  $m(H_2S/O_4) = 24,5$  г;  $m(H_2O) = 9$  г. Масса раствора  $H_2SO_4$  составляет  $24,5/0,35 = 70$  г, масса воды в этом растворе  $70 - 24,5 = 45,5$  г. В исходном растворе NaOH содержалось 80 г  $H_2O$ , в растворе  $H_2SO_4$  — 45,5 г  $H_2O$ , кроме того, 9 г  $H_2O$  образовалось в результате реакции нейтрализации NaOH. Поскольку число молей воды пропорционально массе  $H_2O$ , отношение числа молей в полученном растворе к числу молей воды в исходном составит:

$$x = m_2(H_2O)/m_1(H_2O) = (45,5 + 80 + 9)/80 \approx 1,68.$$

Решение II. Пусть прореагировало 2 моль NaOH и 1 моль  $H_2SO_4$ . Тогда образовалось 2 моль  $H_2O$  (36 г). Вычисляем массы воды в исходных растворах NaOH и  $H_2SO_4$ :

$$m_1(H_2O) = 2m_M(NaOH) \cdot (1 - \omega_1)/\omega_1;$$

$$m_2(H_2O) = m_M(H_2SO_4) \cdot (1 - \omega_2)/\omega_2 = 182 \text{ г.}$$

Всего в полученном растворе воды:

$$320 + 182 + 26 = 528 \text{ г. } n_2(H_2O)/n_1(H_2O) = 538/320 \approx 1,68.$$

1.6. В результате взаимодействия раствора соляной кислоты с карбонатом кальция образовался 6,820%-й раствор  $CaCl_2$ . Вычислите массовую долю HCl в исходном растворе кислоты.

Решение I. Пусть в реакцию вступил 1 моль  $CaCO_3$ , тогда  $n(HCl) = 2$  моль,  $n(CaCl_2) = 1$  моль,  $n(CO_2) = 1$  моль. Поскольку мы уже сделали одно предположение предположение, массу воды в растворе HCl приходиться выражать через неизвестное  $x$ . По реакции  $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$

образуется раствор  $CaCl_2$ , масса которого составит:

$$m(\text{р-ра } CaCl_2) = m_M(CaCO_3) + 2m_M(HCl) + x - m_M(CO_2) = (129 + x) \text{ г.}$$

В этом растворе содержится 1 моль  $CaCl_2$  — 111 г. По условию:

$$\omega(CaCl_2) = 0,0682 = m(CaCl_2)/m(\text{р-ра});$$

$$M(CaCO_3) = 100,09 \text{ г/моль; } M(CO_2) = 44,01 \text{ г/моль; } 2M(HCl) = 36,462 \text{ г/моль.}$$

В данном случае мы вычисляем значения молярных масс более точно, чем обычно, поскольку массовая доля  $CaCl_2$  была задана с точностью до четырех значащих цифр:  $0,0682 = 111/(129 + x)$ ;  $x = 1499$ . Вычисляем  $\omega(HCl) : \omega(HCl) = 2m_M(HCl)/(2m_M(HCl) + 1499) = 0,0464$  (4,64%).

Решение II. Пусть в полученном растворе 1 моль  $CaCl_2$  и  $x$  г воды. Тогда  $111/(x + 111) + 0,0682$ ;  $x + 1517$  г. Масса исходного раствора HCl составляет:  $m_1(\text{р-ра } HCl) = 1517 + 111 - m_M(CaCO_3) + m_M(CO_2) = 1572$  г.  $\omega(HCl) = 36,46 \cdot 2/1572 = 0,0464$ .

Решение III. Пусть образовалось 100 г раствора  $CaCl_2$ , тогда в нем будет 6,82 г  $CaCl_2$ . Вычисляем массы прореагировавшего  $CaCO_3$ , HCl и выделившегося  $CO_2$ :

$m_1$	$m_2$	6,82 г	$m_3$
2HCl + 2 моль	$CaCO_3$ = 1 моль	$CaCl_2$ + 1 моль	$CO_2$ + $H_2O$ ;
36,46 · 2	100,09	111	44,01 г
$m_1 = 4,480$ г;	$m_2 = 6,150$ г;		$m_3 = 2,704$ г.

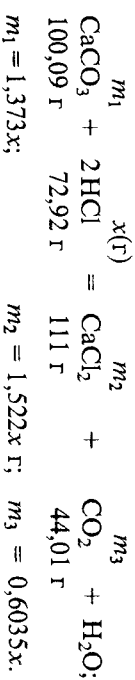
Обозначим массу исходного раствора через  $y$ , тогда:

$$y + m_2 = 100 + m_3; y = 100 + m_3 - m_2 = 96,55 \text{ г;}$$

$$\omega(HCl) = m_1/y = 0,0464 \text{ г.}$$

При решении данной задачи можно использовать, и так называемый прямой алгебраический способ, когда неизвестны величина, значение которой по условию задачи следует установить, выражается через неизвестное и далее связывается с условием.

**С п о с о б IV** (прямой алгебраический). Пусть масса исходного раствора  $\text{HCl}$  составляет 100 г и в нем  $x$  г  $\text{HCl}$ . Вычислим, какая масса  $\text{CaSO}_3$  прореагирует с этим раствором, а также массы образовавшихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ :



Масса полученного раствора  $\text{CaCl}_2$ :

$$m_2(\text{p-ra}) = 100 + m_1 - m_3 = 100 + 0,7695x;$$

$$\omega(\text{CaCl}_2) = m_2/m_1(\text{p-ra}); x = 4,64.$$

**1.7.** В результате сжигания навески сплава магния и цинка в избытке кислорода образуется смесь продуктов с массой вдвое меньшей, чем масса смеси продуктов, образующихся в результате сжигания такой же навески сплава в избытке хлора. Вычислите массовую долю магния в сплаве.

**С п о с о б I.** Пусть в сплаве на 1 моль  $\text{Mg}$  приходится  $x$  моль  $\text{Zn}$ . При сжигании в хлоре образуется 1 моль  $\text{MgCl}_2$  и  $x$  моль  $\text{ZnCl}_2$ . При этом  $m_1 = 95,21 + 136,29x$ . Аналогично при сжигании в кислороде образуется 1 моль  $\text{MgO}$  и  $x$  моль  $\text{ZnO}$ . Тогда  $m_2 = 40,3 + 81,38x$ .

По условию  $m_1/m_2 = 2$ . Решение полученного уравнения дает  $x = 0,552$ . В сплаве на 24,31 г  $\text{Mg}$  приходится 0,552 · 65,37 = 36,08 г  $\text{Zn}$ . Массовая доля  $\text{Mg}$  в сплаве:  $\omega(\text{Mg}) = 24,31/(24,31 + 36,08) = 0,403$ .

**С п о с о б II.** Пусть масса сплава 100 г и в нем содержится  $x$  г магния, тогда масса цинка составит (100 -  $x$ ). Можно вычислить массы смеси продуктов, выраженные через  $x$ , для каждого случая сжигания. Зная, что отношение масс равно 2, можно найти  $x$ . Рекомендуем убедиться в явной нерациональности этого способа.

**1.8.** В результате частичного разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе масса раствора уменьшилась на 10% и образовалась 32,5%-й раствор пероксида водорода. Вычислите массовую долю  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходном растворе и рассчитайте, какая часть  $\text{H}_2\text{O}_2$  разложившись (испарением воды пренебречь).

**С п о с о б I.** Пусть масса исходного раствора 100 г, тогда в результате реакции выделилось 10 г  $\text{O}_2$  и масса раствора после реакции составила  $m_2(\text{p-ra}) = 90$  г. В этом растворе  $m(\text{H}_2\text{O}_2) = m_2(\text{p-ra}) \cdot \omega_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 90 \cdot 0,325 = 29,25$  г.

Из уравнения реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} 68 \text{ г } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ — } 32 \text{ г } \text{O}_2; \\ x \text{ г } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ — } 10 \text{ г } \text{O}_2. \end{array}$$

$$\text{Масса } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ в исходном растворе: } 21,25 + 29,25 = 50,5 \text{ г.}$$

$$\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 50,5/100 = 0,505.$$

Значит, массовая доля разложившегося  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\omega_p = 21,25/50,5 = 0,42$ .

**С п о с о б II.** Пусть в полученном растворе 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тогда масса раствора составит:

$$m_2(\text{p-ra}) = m_M(\text{H}_2\text{O}_2)/\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 34/0,325 \approx 104,6 \text{ г.}$$

До реакции масса раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  была 104,6/0,9 ≈ 116,2 г. Масса выделившегося кислорода: 116,2 - 104,6 = 11,6 г. Находим массу разложившегося пероксида:  $x/68 = 11,6/32x = 24,7$  г.

Масса  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходном растворе: 24,7 + 34 = 58,7 г. Отсюда определяется массовая доля:

$$\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 58,7/116,2 \approx 0,505; \quad \omega_p = 24,7/58,7 \approx 0,42.$$

**С п о с о б III.** Пусть масса полученного раствора составляет 100 г, тогда в нем будет 32,5 г  $\text{H}_2\text{O}_2$ . До реакции масса раствора составила 100/0,9 = 111,1 г, значит, выделилось 11,1 - 100 = 11,1 г  $\text{O}_2$ . По массе  $\text{O}_2$  вычисляем массу разложившегося  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$68/x = 32/11,1; x = 23,6 \text{ г.}$$

Масса  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходном растворе:  $m_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 23,6 + 32,5 = 56,1$  г. Вычисляем  $\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2)$  и  $\omega_p$ :  $\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 56,1/111,1 = 0,505$ ;

$$\omega_p(\text{H}_2\text{O}_2) = 23,6/56,1 = 0,42.$$

**С п о с о б IV.** Пусть разложился 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тогда изменение массы составит 16 г:

$$m_1(\text{p-ra}) = 16/0,1 = 160 \text{ г}; \quad m_2(\text{p-ra}) = 160 - 16 = 144 \text{ г};$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 144 \cdot 0,325 = 46,8 \text{ г}; \quad m_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 46,8 + 34 = 80,8 \text{ г};$$

$$\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 80,8/160 = 0,505; \quad \omega_p(\text{H}_2\text{O}_2) = 34/80,8 = 0,42.$$

В данном случае также очевидны преимущества способа расчета на 1 моль.

1.9. При прокаливании смеси безводных солей гидрокарбоната и карбоната натрия до постоянной массы выделяется газ, объем которого составляет 0,8 объема газа, выделяющегося при действии соляной кислоты на полученный остаток. Вычислите молярное соотношение солей в исходной смеси.

Пусть в смеси на 1 моль  $\text{NaHCO}_3$  приходится  $x$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При прокаливании гидрокарбонат разлагается, причем из 1 моль  $\text{NaHCO}_3$  образуется 0,5 моль  $\text{CO}_2$ , а в остатке содержится  $(0,5 + x)$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . По условию:  $V_1(\text{CO}_2) = 0,8V_2(\text{CO}_2)$ ;  $n_1(\text{CO}_2) = 0,8n_2(\text{CO}_2)$ ;  $0,5 = 0,8(0,5 + x)$ ;  $x = 0,125$ .

Молярное соотношение  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходной смеси составит:

$$n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 0,125.$$

Если бы требовалось вычислить  $\omega(\text{NaHCO}_3)$ , можно было бы использовать способ решения через систему уравнений (см. задачу 1.25), но это несложно сделать и при данном способе решения задачи.

В ряде задач с неполным условием необходимо решить задачу о химическом превращении, но и в их решении применимы те же подходы.

1.10. Относительная плотность по водороду смеси метана и бутана составляет 20. Вычислите массовую долю бутана в смеси.

С п о с о б 1. Пусть в смеси на 1 моль  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  приходится  $x$  моль  $\text{CH}_4$ . Тогда масса смеси составит:  $(58 + 16x)$  г, а масса на 1 моль:

$$\left( \frac{58 + 16x}{1 + x} \right).$$

По условию средняя молярная масса смеси составляет

$$20 \cdot 2 = 40 \text{ г/моль, значит, } (58 + 16x) = 40(1 + x); x = 0,75.$$

Масса смеси:  $58 + 0,75 \cdot 15 = 70$  г;  $\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58/70 \approx 0,83$ .

С п о с о б 2. Пусть в смеси объемная доля бутана составляет  $x$ , тогда объемная доля метана  $(1 - x)$ . Для газов молярная доля в смеси совпадает с объемной долей, поэтому можно записать:

$$\varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot M(\text{C}_4\text{H}_{10}) + \varphi(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) = 40;$$

$$58x + 16(1 - x) = 40; x = 0,5714; n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,5714 \text{ моль};$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = n \cdot M = 33,1 \text{ г};$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{C}_4\text{H}_{10})/40 = 0,83.$$

С п о с о б 3. Пусть масса смеси составляет 100 г, а в ней  $x$  г  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $y$  г  $\text{CH}_4$ . Объем смеси составляет:  $(100/40) \cdot 22,4 = 56$  л. Вычислим, какой объем занимают  $x$  г  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $y$  г  $\text{CH}_4$ :

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 22,4x/58 \text{ г}; V(\text{CH}_4) = 22,4y/16.$$

Составим систему уравнений (см. задачу 1.23):

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 22,4x/58 + 22,4y/16 = 56 \end{cases} \quad \left| \begin{array}{l} \cdot 100 \\ - \end{array} \right. \quad \begin{cases} x = 22,4/16 - 22,4/58 \\ = 82,9; \end{cases}$$

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,829.$$

Для некоторых задач с неполным условием однозначное решение возможно потому, что неизвестные параметры принимают строго определенные значения.

1.11. В результате сжигания углеводорода с относительной плотностью по этилену менее 2 объем образовывшего углекислого газа составляет 4/7 суммарного объема прореагировавших углеводорода и кислорода. Какова формула углеводорода?

Запишем схему реакции горения углеводорода, обозначив его формулу в виде  $\text{C}_x\text{H}_y$ :



По условию:  $(1 + x + 0,25y) = (7/4)x$ ;  $y = 3x - 4$ ; ( $x > 1$ ).

При  $x = 4$ ,  $M > 5$ , что противоречит условию; если  $x = 3$ ,  $y = 5$ , но такого углеводорода не существует. Следовательно,  $x = 2$ ,  $y = 2$ . И углеводород имеет формулу  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

В отдельных случаях решение задач с неполным условием вообще не зависит от значений некоторых неизвестных параметров. Даже если задача не относится к стандартным, часто оказывается полезным расчет на 1 моль одного из веществ (см. задачу 2.70).

Решая комбинированные задачи, иногда приходится использовать способ поэтапного расчета и один из подходов решения задач с неполным условием.

1.12. В результате взаимодействия кристаллогидрата  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с раствором серной кислоты образовался раствор азотной кислоты, на титрование 3,25 г которого расходуется 6,2 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите массовую долю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе.

Прежде всего необходимо вычислить массовую долю  $\text{HNO}_3$  в образовавшемся растворе, исходя из количественных данных титрования. Для этого вычислим массу прореагировавшей  $\text{HNO}_3$ :

$$n(\text{NaOH}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль. Значит, } n(\text{HNO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$m(\text{HNO}_3) = n \cdot M = 0,391 \text{ г}; \omega(\text{HNO}_3) = 0,391/3,25 = 0,12.$$

Предположим, в реакцию с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вступил 1 моль  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Тогда прореагировал 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и образовалось 2 моль  $\text{HNO}_3$ . Если масса воды в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляла  $x$  г, то масса раствора составила:

$$m_2(\text{p-ра}) = m_M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + m_M(\text{H}_2\text{SO}_4) + x - m_M(\text{BaSO}_4) = 289,3 + 98,06 + x - 233,4 = (x + 154) \text{ г};$$

$$m(\text{HNO}_3) = n \cdot M = 2 \cdot 63 = 126 \text{ г}; 126/(x + 154) = 0,12; x = 896 \text{ г}.$$

В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приходится 896 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/(896 + 98) = 0,0986.$$

Ниже приведено несколько задач с неполным условием для самостоятельного решения.

1.13. При прокаливании до постоянной массы смеси гидрокarbonатов натрия и калия масса смеси уменьшилась на 34%. Вычислите массовую долю  $\text{KNO}_3$  в смеси. (Ответ: 50%).

1.14. В каком объеме соотношении следует смешать водух и смесь водорода с метаном, в которой  $\varphi(\text{CH}_4) = 80\%$ , чтобы вещества прореагировали полностью? (Ответ: 8,1 : 1).

1.15. В результате полного разложения бертолетовой соли по двум направлениям (до перхлората и с выделением кислорода до хлорида) масса навески уменьшилась на 22,3%. Вычислите массовую долю  $\text{KCl}$  в образовавшейся смеси. (Ответ: 5%).

### Прямой алгебраический способ

Прямой алгебраический способ, на первый взгляд, имеет ряд преимуществ перед всеми другими, поскольку мы выражаем искомую величину через неизвестное непосредственно в условии задачи, что дает нам прямой путь к решению. В действительности же этот вывод не однозначен, а способ решения всегда зависит от условия конкретной задачи. Рассмотрим несколько примеров типичных задач.

1.16. Какую массу лития следует добавить к 100 г воды, чтобы в результате реакции образовался 9,5%-й раствор  $\text{LiOH}$ ?

Решение. Пусть  $x$  г лития составляет лития составляет  $x$  г, тогда масса образовавшегося раствора составит:

$$m(\text{p-ра}) = m(\text{Li}) + m(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{H}_2).$$

Вычисляем значения масс  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ :

$$\begin{array}{l} x \text{ г} \quad m_1 \\ \text{Li} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + 0,5\text{H}_2\uparrow; \quad m_1 = 3,451x; \quad m_2 = 0,1455x. \\ 1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль} \quad 0,5 \text{ моль} \\ 6,95 \text{ г} \quad 23,95 \text{ г} \quad 1,01 \text{ г} \end{array}$$

По условию массовая доля  $\text{LiOH}$  в растворе составляет 0,095, т. е.  $\omega(\text{LiOH}) = 0,095 = 3,451x/(100 + x - 0,1455x)$ ;  $x = 2,82$  г.

Решение. Пусть образовался раствор  $\text{LiOH}$  массой 100 г, тогда в нем содержится 9,5 г  $\text{LiOH}$ . Вычислим массу прореагировавшего лития и массу выделившегося водорода, используя уравнение реакции:

$$\begin{aligned} m(\text{Li}) &= 6,94 \cdot 9,5/23,95 = 2,753 \text{ г}; \\ m(\text{H}_2) &= 9,5 \cdot 1,01/23,95 = 0,40 \text{ г}; \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{p-ра}) - m(\text{Li}) + m(\text{H}_2) = 100 - 2,753 + 0,40 = 97,647 \text{ г}. \end{aligned}$$

Составляем пропорцию, т. е. приводим начальную гипотезу в соответствие с конкретными условиями задачи:

$$\begin{array}{l} 2,753 \text{ г Li} - 97,647 \text{ г H}_2\text{O}; \\ x \text{ г Li} - 100 \text{ г H}_2\text{O}. \end{array}$$

Решение. Пусть в растворе  $\text{LiOH}$  содержится 1 моль  $\text{LiOH}$ , тогда масса раствора составляет:

$$\begin{aligned} m(\text{p-ра}) &= m_M(\text{LiOH})/\omega(\text{LiOH}) = 252,1 \text{ г}; \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{p-ра}) - m(\text{Li}) + m(\text{H}_2) = 252,1 - 6,94 + 1,01 = 246,2 \text{ г}. \end{aligned}$$

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 6,94 \text{ г Li} - 246,2 \text{ г H}_2\text{O} \\ x \text{ г Li} - 100 \text{ г H}_2\text{O} \end{array} \quad x = 2,82 \text{ г}.$$

1.17. В раствор нитрата свинца массой 50 г опустили железную пластинку. Через некоторое время пластинку вынули из раствора, просушили и взвесили. Ее масса увеличилась на 2,160 г. При осаждении в сернокислой среде сульфата свинца из 1 г полученного раствора выделилось осадка в 1,5 раза меньше по массе, чем из 1 г исходного раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Вычислите  $\omega(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$  в исходном растворе соли.

Решение. Пусть  $x$  г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в исходном растворе составляет  $\omega$ , тогда  $m_1(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 50\omega$ .

Записываем уравнение реакции:

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}.$$

Если бы на пластинке выделился 1 моль свинца, увеличение массы пластинки составило бы  $\Delta m = m_M(\text{Pb}) - m_M(\text{Fe})$ . Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль Рb} - \Delta m 151,34 \text{ г} \\ x \text{ моль} - \Delta m 2,160 \text{ г} \end{array} \quad \left| \quad x = 0,01427 \text{ моль.} \right.$$

Следовательно, прореагировало  $1,427 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  или 4,726 г. Масса  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в полученном растворе составила:  $(50M - 4,726)$  г. Общая масса раствора уменьшилась на 2,160 г, так как масса пластины увеличилась на 2,160 г, т.е.  $m_2(\text{p-ра}) = 47,84$  г;  $\omega_2(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = (50\omega - 4,726)/47,84$ .

$$\text{По условию } \omega = 1,5\omega_2 = 1,5(50\omega - 4,726)/47,84;$$

$$\omega = 1,568\omega - 0,1482; \omega = 0,26.$$

С п о с о б II. Пусть в растворе находилось  $x$  моль  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , а прореагировал 1 моль  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Тогда можно вычислить массу раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :

$$\begin{array}{l} 50 \text{ г p-ра} - \Delta m 2,16 \text{ г;} \\ x_1 \text{ г p-ра} - \Delta m 151,34 \text{ г, } (m_M(\text{Pb}) - m_M(\text{Fe})); \\ x_2 = 3503 \text{ г.} \end{array}$$

В полученном растворе содержится  $(x - 1)$  моль  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , значит, масса раствора составит:  $m_2(\text{p-ра}) = 3503 - 151,3 = 3352$  г;

$$\omega_1 = x \cdot M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) / m_1(\text{p-ра});$$

$$\omega_2 = (x - 1) \cdot M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) / m_2(\text{p-ра});$$

$$x/3503 = (x - 1)/3352 \cdot 1,5; \quad x = 2,76 \text{ моль};$$

$$\omega_1(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 2,76 \cdot 331,2/3503 = 0,26.$$

**1.18.** Какую массу  $\text{P}_2\text{O}_5$  следует прибавить к 200 кг 30%-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , чтобы образовался 92%-й раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?

С п о с о б I (прямой алгебраический). Пусть следует прибавить  $x$  кг  $\text{P}_2\text{O}_5$ , тогда масса полученного раствора составит  $(x + 200)$  кг. Вычислим, какая масса  $\text{H}_3\text{PO}_4$  соответствует  $x$  кг  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для этого составим стехиометрическую схему:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль } \text{P}_2\text{O}_5 - 2 \text{ моль } \text{H}_3\text{PO}_4. \text{ Тогда } x/142 = m_1/196; \quad m_1 = \\ = 196x/142. \text{ Значит, в } 200 \text{ кг } 30\% \text{-го раствора } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ содержится} \\ 200 \cdot 0,3 = 60 \text{ кг } \text{H}_3\text{PO}_4. \end{array}$$

$$\text{Всего в полученном растворе содержится } (196x/142 + 60) \text{ кг } \text{H}_3\text{PO}_4. \text{ По условию: } 0,92(x + 200) = 196x/142 + 60; \quad x = 269 \text{ г.}$$

С п о с о б II. Пусть образовалось 100 кг 92%-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , тогда в нем 92 кг  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для приготовления этого раствора понадобилось  $x$  кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $y$  кг 30%-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При этом из  $x$  кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется  $198x/142$  кг  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а в  $y$  кг 30%-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержится  $0,3y$  г  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Составляем систему уравнений и решаем ее по готовой формуле:

$$\begin{cases} x + y = 100 \\ 196x/142 + 0,3y = 92 \end{cases} \quad \left| \quad x = \frac{-100 \cdot 0,3 - 92}{0,3 - 192/142} = 57,4 \text{ кг.} \right.$$

Получили, что на 57,4 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  требуется 42,6 кг раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Составляем пропорцию для перехода на условия задачи:

$$\begin{array}{l} 57,4 \text{ кг } \text{P}_2\text{O}_5 - 42,6 \text{ кг } 30\% \text{-го p-ра } \text{H}_3\text{PO}_4 \\ x \text{ кг } \text{P}_2\text{O}_5 - 200 \text{ кг } 30\% \text{-го p-ра } \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \quad \left| \quad x = 269 \text{ кг.} \right.$$

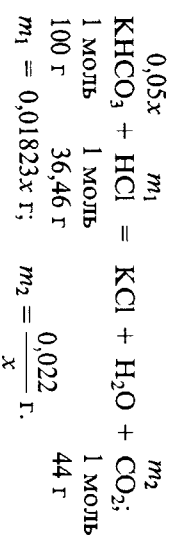
С п о с о б III. Вычислим условную массовую долю  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 30%-м и 92%-м растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\omega_1(\text{P}_2\text{O}_5) = 30 \cdot 142/196 = 21,73\%$ ;  $\omega_2(\text{P}_2\text{O}_5) = 92 \cdot 142/196 = 66,65\%$ .

Составим диагональную схему:

$$\begin{array}{ccc} 100 & & 44,92 \\ & \searrow & \nearrow \\ & 66,65 & \\ & \nearrow & \searrow \\ 21,73 & & 33,35 \end{array} \quad \frac{44,92}{33,35} = \frac{x}{200}; \quad x = 269 \text{ кг.}$$

**1.19.** Какую массу 5%-го раствора  $\text{KHSO}_3$  следует прибавить к 200 г 10%-го раствора  $\text{HCl}$ , чтобы снизить массовую долю кислоты в растворе в 2 раза?

С п о с о б I (прямой алгебраический). Пусть масса раствора  $\text{KHSO}_3$  составляет  $x$  г, тогда в нем содержится  $0,05x$  г  $\text{KHSO}_3$ . Вычислим, какая масса  $\text{HCl}$  прореагирует с  $\text{KHSO}_3$  и какая масса  $\text{CO}_2$  при этом выделится:



Общая масса раствора составит:  $200 + x - 0,022x = 200 + 0,978x$ . Масса  $\text{HCl}$  в исходном растворе 20 г, в полученном  $m_2(\text{HCl}) = (20 - 0,01823x)$  г. По условию в полученном растворе:  $\omega(\text{HCl}) = 0,05$ ; Таким образом,  $(20 - 0,01823x)/(200 + 0,978x) = 0,05$ ;  $x = 149$  г.

С п о с о б II. Пусть с раствором  $\text{HCl}$  прореагировал 1 моль  $\text{KHSO}_3$ , тогда масса раствора  $\text{KHSO}_3$  составит  $m_M(\text{KHSO}_3)/0,05 = 100/0,05 = 2000$  г. В результате реакции прореагирует 1 моль  $\text{HCl}$  и выделится 1 моль  $\text{CO}_2$ . Если масса раствора  $\text{HCl}$  до реакции

составляла  $x$  г, масса раствора после реакции составит:  $m_2(p-ra) = x + 200 - m_M(\text{CO}_2) = (x + 1956)$  г. Масса  $\text{HCl}$  в образовавшемся растворе:  $0,1x - m_M(\text{HCl})$ . Решаем уравнение:

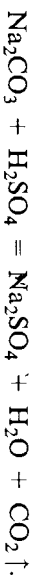
$$\frac{0,1x - 36,46}{x + 1956} = 0,05; \quad x = 2685.$$

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l|l} 2000 \text{ г р-ра } \text{KHSO}_3 & \text{— } 2685 \text{ г } 10\%-го \text{ р-ра } \text{HCl} \\ x \text{ г р-ра } \text{KHSO}_3 & \text{— } 200 \text{ г } 10\%-го \text{ р-ра } \text{HCl} \end{array} \quad \left| \quad x = 149 \text{ г.} \right.$$

**1.20.** Какую массу карбоната натрия следует прибавить к 100 г 8%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы массовая доля ионов натрия в полученном растворе составляла 5%?

**Решение.** Пусть следует прибавить  $x$  г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Предположим, серная кислота находится в избытке, и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  прореагирует полностью по уравнению:



Вычисляем из простейшей пропорции массу выделившегося  $\text{CO}_2$ :  $m_1 = 44x/106$ .

Вычисляем массу полученного раствора и массу ионов натрия в нем, учитывая, что 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  соответствует 2 моль ионов  $\text{Na}^+$ :

$$m_2(p-ra) = 100 + x - 44x/106 = (100 + 0,5894x);$$

$$m_2(\text{Na}^+) = 46x/106 = 0,434x.$$

По условию:  $\frac{0,434x}{100 + 0,5894x} = 0,05$ ; значит  $x = 12,35$  г.

**Решение.** Пусть 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  прореагировал с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  массой  $x$  г. Масса полученного раствора составит:  $m_2(p-ra) = x + 106 - 44 = (x + 62)$  г, в нем 2 моль  $\text{Na}^+$  (46 г). По условию:  $46/(x + 62) = 0,05$ ; значит  $x = 858$  г.

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l|l} 106 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{— } 858 \text{ г р-ра} \\ x \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{— } 100 \text{ г р-ра} \end{array} \quad \left| \quad x = 12,35 \text{ г.} \right.$$

Объясним, для чего в условии указана массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : после решения задачи как первым, так и вторым способом необходимо сделать проверку и убедиться, что серной кислоты действительно хватает на реакцию с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При избытке  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  углекислый газ не выделялся бы, а образовалась бы кислая соль:



### Способ пропорционального расчета

Способ пропорционального расчета используется для решения многих типов задач, например таких, когда надо вычислить массу, объем, количество исходного вещества (смеси, раствора), которые требуются для получения определенных массы, объема, количества вещества (смеси, раствора), а использование способа поэтапного расчета либо невозможно, либо слишком трудоемко. В других случаях требуется определить расход реагента.

**1.21.** Какой объем озонированного кислорода требуется для сжигания 12 г смеси, в которой объемная доля аммиака составляет 10%, угарного газа — 20%, метана — 60%, азота — 10%? (Объемная доля  $\text{O}_3$  в озонированном кислороде составляет 10%.)

**Решение.** Пусть мы имеем 10 моль смеси газов, тогда в ней содержатся: 1 моль  $\text{NH}_3$ , 2 моль  $\text{CO}$ , 6 моль  $\text{CH}_4$ , 1 моль  $\text{N}_2$ . Общая масса смеси составит 197 г. Из уравнений реакций горения газов следует, что на 1 моль  $\text{NH}_3$  расходуется 0,75 моль  $\text{O}_2$ , на 2 моль  $\text{CO}$  — 1 моль  $\text{O}_2$ , на 6 моль  $\text{CH}_4$  — 12 моль  $\text{O}_2$ . Общий расход кислорода составляет 13,75 моль. Тогда с помощью пропорции можно вычислить количество кислорода, которое требуется на сжигание 12 г смеси:

$n(\text{O}_2) = 12 \cdot 13,75/197 = 0,838$  моль, или 18,76 л. Найдем, какой объем озонированного кислорода соответствует этому объему чистого кислорода. На 100 л озонированного  $\text{O}_2$  приходится 90 л  $\text{O}_2$  и 10 л  $\text{O}_3$ , значит, данный объем соответствует 105 л  $\text{O}_2$  (из 1 моль  $\text{O}_3$  образуется 1,5 моль  $\text{O}_2$ ). Опять составим пропорцию:

$$\begin{array}{l|l} 100 \text{ л оз. } \text{O}_2 & \text{— } 105 \text{ л } \text{O}_2 \\ x \text{ л оз. } \text{O}_2 & \text{— } 18,76 \text{ л } \text{O}_2 \end{array} \quad \left| \quad x = 17,9 \text{ л.} \right.$$

**Решение.** Пусть мы имеем 100 л смеси. Вычислим массу каждого газа и массу смеси:

$$m(\text{NH}_3) = 1017/22,4 = 7,589 \text{ г.}$$



Аналогично  $m(\text{CO}) = 25 \text{ г}$ ;  $m(\text{CH}_4) = 42,857 \text{ г}$ ,  $m(\text{N}_2) = 12,5 \text{ г}$ .

Общая масса смеси 87,946 г. На сжигание  $\text{NH}_3$  идет 7,5 л  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO} - 10 \text{ л}$   $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4 - 120 \text{ л}$   $\text{O}_2$ . Общий расход  $\text{O}_2 - 137,5 \text{ л}$ .

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{r} 87,946 \text{ г смеси} - 137,5 \text{ л } \text{O}_2 \\ 12 \text{ г смеси} - x \text{ л } \text{O}_2 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \\ x = 18,76 \text{ л.} \end{array}$$

Объем озонированного кислорода вычисляем аналогично первому способу.

Способ II. Вычислим среднее значение молярной массы смеси, используя формулу

$$M_{\text{ср}} = \varphi(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) + \varphi(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) + \varphi(\text{CH}_4) \cdot M(\text{CH}_4) + \varphi(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2).$$

Далее из пропорции можно вычислить объем смеси, и задача сведется к элементарной, которую можно решить способом поэтапного расчета.

Способ IV. Если в смеси содержится  $x$  моль  $\text{NH}_3$ , то в ней  $2/x$  моль  $\text{CO}$ ,  $6x$  моль  $\text{CH}_4$ ,  $x$  моль  $\text{N}_2$ . Вычисляем  $x$  из массы смеси:

$$17x + 28 \cdot 2x + 16 \cdot 6x + 28x = 12; \quad x = 0,0609 \text{ моль.}$$

Далее можно вычислить объем кислорода, который расходуется на сжигание 0,0609 моль  $\text{NH}_3$ , 0,1218 моль  $\text{CO}$ , 0,3654 моль  $\text{CH}_4$  и т. д.

1.22. Какую массу 25,9%-го раствора гидроксида калия следует нейтрализовать 10%-ной серной кислотой, чтобы в результате охлаждения полученного раствора до  $0^\circ\text{C}$  выделилось 5 г кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ? Растворимость  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  составляет 73,5 г/л  $\text{H}_2\text{O}$ .

Пусть в реакцию вступает 2 моль  $\text{KOH}$  и 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тогда образуется 1 моль  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Вычисляем массу воды в прореагировавших растворах и массу  $\text{H}_2\text{O}$  в образовавшемся:

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = \left( \frac{56 \cdot 2}{\omega_1} \right) (1 - \omega_1) = 320 \text{ г};$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = \left( \frac{98}{\omega_2} \right) (1 - \omega_2) = 882 \text{ г}.$$

Общая масса воды в полученном растворе:

$$m_0(\text{H}_2\text{O}) = 320 + 882 + 182 = 1238 \text{ г}.$$

Вычислим массу  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в растворе, исходя из растворимости  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - 73,5 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \\ 1238 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - x \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \\ \\ x = 91 \text{ г.} \end{array}$$

Но всего образовалось 174 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1 моль), значит, выделится  $174 - 91 = 83 \text{ г}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Масса раствора  $\text{KOH}$  составит:  $562/0,28 = 400 \text{ г}$ . Итак, если нейтрализовать 400 г 28%-го раствора  $\text{KOH}$ , из раствора выделится 83 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Составим пропорцию:

$$\begin{array}{r} 400 \text{ г раствора } \text{KOH} - 83 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ г раствора } \text{KOH} - 5 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \\ \\ x = 24,1 \text{ г.} \end{array}$$

В некоторых случаях способ пропорционального расчета используется в качестве одного из этапов решения.

1.23. Какую массу 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  и мелкого купороса следует взять, чтобы получить горячий раствор  $\text{CuSO}_4$  с  $\omega(\text{CuSO}_4) = 0,3$ , при охлаждении которого до  $0^\circ\text{C}$  из раствора выделится 10 г кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , если растворимость  $\text{CuSO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  составляет 143 г/л  $\text{H}_2\text{O}$ ?

Способ I. Предположим, масса горячего раствора, где  $\omega(\text{CuSO}_4) = 0,3$ , составляет 100 г. Далее решение разбивается на этапы:

а. Вычислим, какие массы 10%-го раствора и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  требуются для его получения. (Данный этап не должен вызывать затруднений: можно воспользоваться прямым алгебраическим способом, решением через систему уравнений, квадратом Пирсона.) Ипользуем, например, диагональную схему. Массовая доля  $\text{CuSO}_4$  в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  составляет  $160/250 = 0,64$ , тогда

$$\begin{array}{ccc} 64 & & 20 \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & 30 & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ 10 & & 34 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 54$$

$$\begin{array}{r} 20 \text{ г купороса} - 54 \text{ г р-ра} \\ x \text{ г купороса} - 100 \text{ г р-ра} \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \\ \\ x = 37 \text{ г.} \end{array}$$

6. Вычислим, какая масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  выделится при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  100 г горячего раствора. Массовая доля  $\text{CuSO}_4$  в растворе при  $0^\circ\text{C}$  составляет:  $143/1143 = 0,125$ , тогда в  $x$  г выделившегося кристаллогидрата содержится  $0,64x$  г  $\text{CuSO}_4$  а в  $y$  г раствора —  $0,125y$  г  $\text{CuSO}_4$ . Составляем систему уравнений и решаем ее по готовой формуле:

$$\begin{array}{l|l} x + y = 100 & \\ 0,64x + 0,125y = 30 & x = 34 \text{ г.} \end{array}$$

Итак, если взять 37 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 63 г 10%-го раствора, то в итоге получим 34 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l|l} 37 \text{ г купороса} & - 34 \text{ г кристаллов } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ x \text{ г купороса} & - 10 \text{ г кристаллов } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \end{array} \quad \left| \quad x = 10,9 \text{ г} \right.$$

Аналогично вычисляется, что масса 10%-го раствора составляет 18,5 г.

С п о с о б II. Пусть следует взять  $y$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $x$  г 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$ . Общая масса полученного раствора составляет  $(x+y)$  г, а в нем содержится  $(0,1x + 0,64y)$  г  $\text{CuSO}_4$ .

По условию  $(0,1x + 0,64y) = 0,3(x+y)$ . Всего образуется 2,7 г 30%-го раствора  $\text{CuSO}_4$ . Пусть при охлаждении этого раствора выделится 10 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (согласно условию), тогда масса раствора при  $0^\circ\text{C}$  составит  $(2,7y - 10)$  г. Массовая доля соли в этом растворе 0,125, поэтому масса  $\text{CuSO}_4$  будет  $(2,7y - 10) \cdot 0,125$ .

В выделившийся кристаллогидрат входит 10 · 0,64 = 6,4 г, а всего  $\text{CuSO}_4$  должно быть:  $2,7y \cdot 0,3 = 0,81y$ .

Решаем уравнение:  $0,81y = 6,4 + 0,125(2,7y - 10)$ ;  $y = 10,9$ ;  $x = 1,7y = 18,5$ .

С п о с о б III. Наиболее рационально данную задачу можно решить, если дважды воспользоваться квадратом Пирсона:

$$\begin{array}{ccc} 64 & & 17,5 \\ & \searrow & / \\ & 30 & \\ & / & \searrow \\ 12,5 & & 34 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} 64 & & 17,5 \\ & \searrow & / \\ & 30 & \\ & / & \searrow \\ 12,5 & & 34 \end{array}} \right\} 51,5 \text{ (30\%-й р-р)}$$

17,5 г купороса — 51,5 г 30%-го раствора

10 г купороса —  $x$  г 30%-го раствора  $\quad \left| \quad x = 29,4 \text{ г.} \right.$

$$\begin{array}{ccc} 64 & & 20 \\ & \searrow & / \\ & 30 & \\ & / & \searrow \\ 10 & & 34 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} 64 & & 20 \\ & \searrow & / \\ & 30 & \\ & / & \searrow \\ 10 & & 34 \end{array}} \right\} 54$$

20 г купороса — 54 г раствора  $\quad \left| \quad x = 10,9 \text{ г.} \right.$   
 $x$  г купороса — 29,4 г раствора

В школьной практике решение подобных задач может быть дополнено вопросами качественного характера. Например, последняя задача дополняется вопросом: для чего вначале растворяют купорос, а затем опять выделяют? От в е т: способ очистки вещества — перекристаллизация.

Несмотря на то, что способ пропорционального расчета легко усваивается учащимися, он не всегда является наиболее рациональным, как например, для решения следующей задачи.

1.24. В результате прокаливании смеси безводных нитрата калия и карбоната магния потеря в массе составила 30% и образовалась смесь газов объемом 0,860 л ( $p = 98,5 \text{ кПа}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ ). Какая масса иода образуется при взаимодействии образовавшейся смеси с иодидом натрия в кислой среде?

С п о с о б I (пропорциональный расчет). Пусть в смеси на 1 моль  $\text{KNO}_3$  содержится  $x$  моль  $\text{MgCO}_3$ . В результате прокаливании произошло разложение солей:



Масса исходной смеси:  $m_1 = 101,1 + 84,31x$  г. Масса выделившихся газов:  $m(\text{газов}) = 16 + 44,01x$ . По условию:

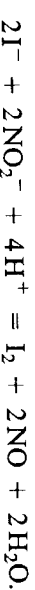
$$(16 + 44,01x) = 0,3 \cdot (101,1 + 84,31x); \quad x = 0,766.$$

Если в смеси 1 моль  $\text{KNO}_3$ , то количество вещества смеси газов составит  $(0,5 + x)$ , или 1,266 моль.

Вычислим реальное число молей газов в смеси, используя уравнение Менделеева—Клапейрона:

$$pV = nRT; \quad n = pV/RT = 98,5 \cdot 0,86/(8,31 \cdot 293) = 0,0348 \text{ моль.}$$

Записываем схему окисления  $\text{NaI}$ :



1 моль  $\text{KNO}_3$  окисляет 1 моль  $\text{NaI}$ , и в итоге выделяется 0,5 моль  $\text{I}_2$  (126,9 г). Можно составить пропорцию:

1,266 моль (смесь газов при разложении) — 0,5 моль  $I_2$  |  $x = 3,49$  г  
 0,0348 моль (смесь газов при разложении) —  $x$  моль  $I_2$

**Способ II** (алгебраический). Пусть в исходной смеси содержится  $x$  моль  $KNO_3$  и  $y$  моль  $MgSO_4$ , тогда в результате реакции разложения образуется  $(0,5x + y)$  моль смеси газов:

$$0,5x + y = 0,0348. \quad (1)$$

Кроме того, известно, что масса смеси газов составляет 30% массы исходной смеси:  $16x + 44y = 0,3(101x + 84,3y)$ ;  $y = 0,766x$ .

Подставляем  $y$  в уравнение (1) и вычисляем  $x$ :  $x = 0,0275$ ;  $m(I_2) = xM(I_2) = 3,49$  г.

**Способ III** (прямой алгебраический). Пусть в результате взаимодействия образующейся смеси с  $NaI$  выделится  $x$  г  $I_2$ . Масса  $KNO_3$  может быть вычислена из стехиометрической схемы:

1 моль  $KNO_2$  — 0,5 моль  $I_2$ ;  $85,1/m_1 = 126,9/x$ ;  $m = 0,6706x$ .

Выразим через  $x$  массу  $KNO_3$  в исходной смеси и количество выделившегося кислорода:

$$\begin{array}{rcl} 0,6706x & \text{н моль} & \\ KNO_3 & = & KNO_2 + 0,5O_2 \\ 101,1\text{ г} & & 85,1\text{ г} \quad 0,5\text{ моль} \end{array} \quad \left| \quad n = 3,94 \cdot 10^{-3}x. \right.$$

$m_1(KNO_3) = 0,797x$  г.

Пусть в исходной смеси  $y$  моль  $MgSO_4$ , тогда образуется  $y$  моль  $MgO$  и  $y$  моль  $SO_2$ .

Масса исходной смеси солей:  $(84,31y + 0,797x)$  г; полученной  $(40,3y + 0,6706x)$  г. Общее количество вещества смеси газов составит  $(y + 3,94 \cdot 10^{-3})$  моль. Решаем систему:

$$\begin{array}{rcl} 0,7(84,31y + 0,797x) & = & 40,3x + 0,6706 \\ 3,94 \cdot 10^{-3}x + y & = & 0,0348 \end{array} \quad \left| \quad x = 3,5\text{ г.} \right.$$

Сравнение способов решения задачи показывает, что способ пропорционального расчета не имеет преимуществ перед алгебраическим, если обозначать через неизвестные числа молей, но прямой алгебраический способ оказался явно более громоздким.

### Способ решения с использованием систем уравнений

Решение очень большого числа задач прямым или непрямым алгебраическими способами и способом пропорционального расчета сводится к решению системы линейных уравнений. Если при этом пользоваться традиционными методами (например, методом под-

становки), решение в ряде случаев оказывается довольно громоздким. Однако использование готовых формул значительно экономит время и оказывается достаточно рациональным.

Рассмотрим наиболее типичные системы:

$$\begin{cases} x + y = a; \\ k_1x + k_2y = b; \end{cases} \quad \begin{cases} x = \frac{ak_2 - b}{k_2 - k_1}; \\ y = a - x; \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} ax + by = c; \\ dx + ey = f; \end{cases} \quad \begin{cases} x = \frac{ce' - cd'}{ab' - ad'b}; \\ y = \frac{ad' - ad'b}{ab' - ad'b}; \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} x + y + z = a; \\ a_1x + a_2y + a_3z = b; \\ k_1x + k_2y + k_3z = c; \end{cases} \quad (3)$$

$$x = [(b - d_3a)(k_2 - k_1) - (c - k_3a)(d_2 - d_3)]/D;$$

$$y = [(c - k_3a)(d_1 - d_3) - (b - d_3a)(k_1 - k_3)]/D;$$

$$z = a - x - y;$$

$$D = (d_1 - d_3)(k_2 - k_3) - (a_2 - a_3)(k_1 - k_3).$$

Системы трех линейных уравнений с тремя неизвестными удобнее всего решать с использованием программируемых микрокалькуляторов (см. задачу 3.14).

Поскольку особенно часто приходится иметь дело с системой (1), соответствующие формулы рекомендуется запомнить. В этой главе рассмотрены простейшие случаи использования систем (1) и (2). Примеры нестандартных задач, а также задачи, решения которых сводятся к системе (3), будут рассмотрены в главе 2.

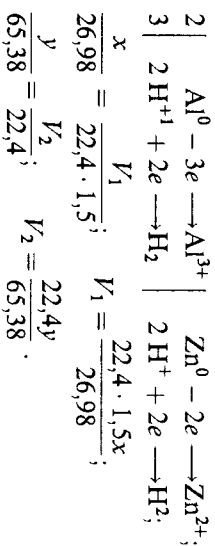
**1.25.** В результате растворения 1,94 г сплава алюминия, цинка и магния в избытке раствора соляной кислоты выделилось 1,816 л  $H_2$  (н.у.), а при растворении такой же навески порошка сплава в избытке концентрированного раствора щелочи выделилось 1,41 л  $H_2$  (н.у.). Вычислите массовую долю алюминия в сплаве.

Поскольку магний не растворяется в щелочных растворах, при взаимодействии с  $HCl$  магния выделится 1,82 — 1,41 = 0,41 л  $H_2$ .

Находим массу магния в сплаве:  $m(Mg) = 0,41/22,4 \cdot 24,31 = 0,44$  г. На алюминий и цинк приходится: 1,94 — 0,44 = 1,5 г. Теперь задача свелась к элементной: при взаимодействии 1,5 г смеси  $Al$  с раствором щелочи образовалось 1,41 л  $H_2$ . Вычислите массу  $Al$  в сплаве.

Обозначив массу алюминия в сплаве через  $x$ , а цинка через  $y$ , вычислим, какой объем  $H_2$  образуется при взаимодействии со щелочью  $x$  г  $Al$  и  $y$  г  $Zn$ . Независимо от формы уравнения

(молекулярной, ионной, комплексной), 1 моль Al даст 1,5 моль  $H_2$  и 1 моль Zn — 1 моль  $H_2$ , так как электронный баланс реакции будет в каждом случае один и тот же:



Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 1,5 \\ 33,6x/26,98 + 22,4y/65,38 = 1,41 \end{cases} \quad x = 0,993.$$

Массовая доля алюминия в сплаве:  $\omega(Al) = 0,993/1,94 \approx 0,512$ . Предполагается, что учащиеся не выдвигают закон эквивалентов, иначе решение было бы еще проще.

1.26. На нейтрализацию смеси гидроксидов натрия и калия массой 1,52 г потребовалось 15 г 10%-ного раствора  $H_2SO_4$ . Вычислите массу NaOH в исходной смеси.

Если в смеси  $x$  г NaOH и  $y$  г KOH, то из уравнений реакций взаимодействия NaOH и KOH с  $H_2SO_4$  следует, что на нейтрализацию NaOH расходуется  $98x/80$  г  $H_2SO_4$ , а на нейтрализацию KOH —  $98y/56 \cdot 2$  г =  $98y/112$  г  $H_2SO_4$ . Общий расход  $H_2SO_4$  составляет по условию 15 · 0,1 = 1,5 г. Получаем систему:

$$\begin{cases} x + y = 1,52 \\ 98x/80 + 98y/112 = 1,5 \end{cases} \quad x = 0,4 \text{ г.}$$

1.27. При хлорировании 22 м<sup>3</sup> метана избытком хлора образовалось 120 кг смеси  $CHCl_3$  и  $CCl_4$ . Приняв, что метан полностью превратился в данные хлорпроизводные, вычислите степень превращения метана в хлороформ.

Решение. Пусть в результате реакции  $x$  м<sup>3</sup> превратилось в  $CHCl_3$ , а  $y$  м<sup>3</sup> — в  $CCl_4$ . Составляем стехиометрические схемы:

$x$ м <sup>3</sup>	—	$m_1$	$119,4x$
$CH_4$	—	$CHCl_3$	$m_1 = \frac{119,4x}{22,4}$ кг;
1 кмоль		1 кмоль	
22,4 м <sup>3</sup>		119,4 кг	
$y$ м <sup>3</sup>		$m_2$	$154y$
$CH_4$	—	$CCl_4$	$m_2 = \frac{154y}{22,4}$ кг.
1 кмоль		1 кмоль	
22,4 м		154 кг	

Составляем и решаем систему:

$$\begin{cases} x + y = 22 \\ 119,4x/22,4 + 154y/22,4 = 120 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 20,23; \\ \varphi = 20,23/22 = 0,92. \end{cases}$$

Решение. Пусть  $x$  кмоль  $CH_4$  превращается в  $CHCl_3$ , а  $y$  моль в  $CCl_4$ . Общее количество метана:  $22/22,4 = 0,982$  кмоль.

$$\begin{cases} x + y = 22/22,4 \\ 119,4x + 154y = 120 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 0,903; \\ \varphi = 0,903/0,982 = 0,92. \end{cases}$$

1.28. Какая масса оксида серы(VI) и 82%-ного раствора серной кислоты требуется для получения 2,4 т 12%-олеума (12%-ного раствора  $SO_3$  в  $H_2SO_4$ )?

Пусть требуется  $x$  т  $SO_3$  и  $y$  т 82%-й  $H_2SO_4$ , тогда  $x + y = 2,4$ . Вычислим, какой массе  $H_2SO_4$  соответствует  $x$  т  $SO_3$ . 1 моль  $SO_3$  соответствует 1 моль  $H_2SO_4$ ;  $m(H_2SO_4) = 98x/80$  т. В  $y$  т 82%-го раствора  $H_2SO_4$  содержится 0,82  $y$  т  $H_2SO_4$ . Следовательно, в олеуме содержится  $0,88 \cdot 2,4 = 2,112$  т  $H_2SO_4$  и 0,288 т  $SO_3$ . Теперь вычислим, какой общей массе  $H_2SO_4$  это соответствует:

$$\begin{cases} x + y = 2,4 \\ 98x/80 + 0,82y = 2,465 \end{cases} \quad \begin{cases} x = m(SO_3) = 1,23 \text{ т;} \\ y = m(82\text{-го р-ра}) = 1,17 \text{ т.} \end{cases}$$

Эта задача может быть достаточно рационально решена и с помощью диагональной схемы.

1.29. Какую массу  $SO_3$  следует прибавить к 250 кг 60%-го раствора  $H_2SO_4$  для получения 15%-олеума?

С п о с о б I. Пусть получено 100 кг олеума из  $x$  кг  $\text{SO}_3$  и  $y$  кг  $60\%$ -й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В олеуме содержится 85 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15 кг  $\text{SO}_3$ , в целом это соответствует  $85 = 15 \cdot 98/80 = 103,38$  кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $x$  кг  $\text{SO}_3$  соответствует  $98x/80$  кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Составим систему:

$$\begin{cases} 98x/80 + 0,6y = 103,38y & x = 69,4 \\ x = 69,4 & y = 30,6 \end{cases}$$

Сделаем пересчет на условия задачи:

$$\begin{array}{l} 69,4 \text{ кг } \text{SO}_3 \quad \text{---} \quad 30,6 \text{ кг } 60\% \text{-й } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ кг } \text{SO}_3 \quad \text{---} \quad 250 \text{ кг } 60\% \text{-й } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad \left| \quad x = 567 \text{ кг.} \right.$$

С п о с о б II (прямой алгебраический). Если требуется  $x$  кг  $\text{SO}_3$ , то масса олеума составляет  $(x + 250)$  кг. В этом растворе содержится  $0,85(x + 250)$  кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $0,15(x + 250)$  кг  $\text{SO}_3$ . Переведем по стехиометрической схеме массу  $\text{SO}_3$  в массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получим общее содержание (условно) серной кислоты:

$$m = (0,85 + 0,15 \cdot 98/80)(x + 250) \text{ кг.}$$

Решим уравнение:  $150 + 98x/80 = 1,0338(x + 250)$ ;  $x = 567$  кг.

С п о с о б III (через диагональную схему). Вычислим условную массовую долю  $\text{SO}_3$  в  $60\%$ -й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $15\%$ -ом олеуме:

$$\begin{aligned} \omega_1(\text{SO}_3) &= 0,60 \cdot 80/98 \approx 0,4898 \text{ (48,98\%);} \\ \omega_2(\text{SO}_3) &= 15 + 85 \cdot 80/98 \approx 84,39\%. \end{aligned}$$

Составим диагональную схему:

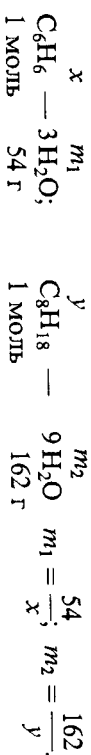
$$\begin{array}{ccc} 100 & & 35,41 \\ & \diagdown & \diagup \\ & 84,39 & \\ & \diagup & \diagdown \\ 48,98 & & 15,61 \end{array} \quad \left| \quad x = 567. \right.$$

1.30. Смесь циклогексена, бензола и октана массой 5,804 г полностью прореагировала при обычных условиях с бромом, при этом расход  $5\%$ -го раствора  $\text{Br}_2$  составил 54,4 г. В результате сжигания такой же навески смеси образуется 5,58 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Вычислите молярное соотношение веществ в исходной смеси.

Масса прореагировавшего брома составляет  $54,4 \cdot 0,05 = 2,72$  г. Отсюда можно вычислить массу циклогексена в смеси:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{10}) = \frac{2,72 \cdot 82}{160} = 1,394 \text{ г; } m(\text{C}_8\text{H}_{10}) = 0,017 \text{ моль.}$$

Масса смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  составляет  $5,804 - 1,394 = 4,41$  г. При сжигании 1 моль  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  образуется 5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , значит на 0,017 моль  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  приходится 1,53 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, при сжигании смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  образуется  $5,58 - 1,53 = 4,05$  г  $\text{H}_2\text{O}$ . Пусть в смеси содержится  $x$  моль  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $y$  моль  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Составим стехиометрические схемы сгорания веществ:



Составляем систему:

$$\begin{cases} 78x + 114y = 4,41 & x = 0,039; \\ 54x + 162/y = 4,05 & y = 0,012. \end{cases}$$

Молярные соотношения веществ в смеси:

$$m(\text{C}_6\text{H}_{10}) : m(\text{C}_6\text{H}_6) : m(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 0,017 : 0,039 : 0,012 = 1,7 : 3,9 : 1,2;$$

1.31. Какие объемы азотоводородных смесей с объемными долями водорода  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  следует смешать для получения смеси объемом  $V$  с массовой долей водорода  $\omega$ ?

Выразим объемную долю водорода в образовавшейся смеси через массовую долю. В 100 г этой смеси  $100 \cdot \omega/2$  моль  $\text{H}_2$  и  $100(1 - \omega)/28$  моль  $\text{N}_2$ , тогда  $\varphi_0(\text{H}_2) = 50\omega/(3,571 + 46,29\omega)$ . Если для получения требуемой смеси нужно взять первую и вторую смесь объемами соответственно  $x$  и  $y$ , то  $x + y = V$ . Составим систему:

$$\begin{cases} x + y = V \\ \varphi_1 x + \varphi_2 y = \varphi_0 \end{cases} \quad \left| \quad x = \frac{\varphi_2 \cdot V - \varphi_0}{\varphi_2 - \varphi_1} = \left[ \frac{\varphi_2 V - 50\omega}{3,571 + 46,29\omega} \right] / (\varphi_2 - \varphi_1); \right.$$

$$y = V - x.$$

Ниже приведены задачи для самостоятельного решения, сводящегося к системам линейных уравнений. Задачу 1.32 рекомендуем решить тремя способами: с помощью системы (способом пропорционального расчета), прямым алгебраическим способом и через диагональную схему, а затем сравнить рациональность и трудоемкость этих способов.

1.32. Какую массу  $20\%$ -го олеума следует прибавить к 500 кг  $40\%$ -го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для того, чтобы образовался  $96\%$ -й раствор серной кислоты? (От в е т:  $m = 3294$  кг.)

1.33. Смесь метана, ацетилена и водорода при пропускании через избыток раствора перманганата калия теряет 20% своего объема, а на сжигание одного объема оставшейся смеси расходуется 3,5 объемов воздуха. Вычислите массовую долю  $\text{CH}_4$  в смеси. ( $\rho_{\text{т в е т}}(\text{CH}_4) = 23\%$ )

1.34. При взаимодействии 2,50 г смеси муравьиной кислоты, пропионовой кислоты и гексена с избытком брома расходуется 32 г 5%-го раствора брома в  $\text{CCl}_4$ . Если такая же навеска смеси реагирует с раствором гидроксида калия, из раствора может быть выделено 2,80 г смеси безводных солей (кислоты прореагировали полностью). Определите массовую долю  $\text{НСООН}$  в смеси. ( $\rho_{\text{т в е т}}(\text{НСООН}) = 36,8\%$ )

### Особенности олимпиадных задач

Исходя из формы построения и содержания олимпиадных заданий, они могут быть разделены на задачи и вопросы тестового характера, расчетные задачи с неполным условием, задачи-ловушки, задачи-кроссворды, задачи-головоломки, комбинированные (комплексные) и творческие. Решения всех этих типов задач будут рассмотрены в главах 2 и 3. Здесь же следует остановиться на задачах-ловушках и задачах-головоломках, типичных для олимпиады. Первые по форме построения и содержанию похожи на элементарные задачи тестового характера, целью которых является проверка базовых знаний учащихся в рамках более или менее стандартной ситуации, поэтому учащиеся склонны недооценивать их сложность.

1.35. Какой из газов имеет при нормальных условиях больший молярный объем: аммиак или водород?

На первый взгляд, молярные объемы газов должны быть одинаковы (следствие закона Авогадро). Однако закон постоянства молярных объемов справедлив лишь для идеальных газов, молекулы которых принимаются за частицы, практически не имеющие размеров и отталкивающиеся друг от друга по закону упругих шаров. Другими словами, рассматривая газ как идеальный, мы пренебрегаем размерами его молекул и силами межмолекулярного взаимодействия. Ясно, притяжение между молярными молекулами аммиака будет больше, чем между неполярными молекулами водорода. Значит, для аммиака отступление от теоретического значения молярного объема будет большим при н. у. (22,414 л/моль), поскольку при обычных давлениях среднее расстояние между молекулами намного превышает собственные размеры молекул.

Для справки приведем истинные значения молярных объемов этих газов при н. у.:  $V_m(\text{NH}_3) = 22,08$  л/моль;  $V_m(\text{H}_2) = 22,43$  л/моль.

1.36. Жидкость А растворяема в воде и изменяет окраску лакмусового раствора на красный цвет. Относительная плотность паров А по воздуху составляет 3,17. В результате сгорания А образуется только два продукта:  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Жидкость реагирует при обычных условиях с натрием и щелочами, причем при титровании 2,7 г А в присутствии фенолфталеина расход раствора щелочи, где  $S(\text{KOH}) = 1$  моль/л, составляет 58,7 мл. Назовите эту жидкость.

Здесь ловушка заключается в том, что молярная масса вещества, вычисленная из относительной плотности паров по воздуху, составляет:  $29 \cdot 3,17 = 92$  г/моль. Но эквивалентная масса кислоты, вычисленная из результатов титрования, составляет:

$$2,7 \text{ г А} - 58,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль КОН} \quad \left| \quad x = \mathcal{E}(\text{A}) = 46 \text{ г/моль.} \right.$$

$$x \text{ г А} - 1 \text{ моль КОН}$$

Жидкость А может быть двухосновной кислотой,  $2M(\text{СООН}) = 90$ , поэтому молярная масса  $\text{СООН}$  близко соответствует вычисленному значению, тем более что определенное молярной массы по плотности паров дает лишь приближительное значение  $M$ . Однако шавелевая кислота не является жидкостью. Возможен вариант  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (глицерин), но трехатомные спирты не изменяют окраски индикаторов и не могут титроваться кислотами. Аналогично можно исключить вариант окси- и альдегидокислоты. В чем же заключается выход из создавшегося затруднения? Можно предположить, что в газовой фазе А состоит из полимерных молекул, например из димеров. Тогда  $M(\text{A}) = 46$  г/моль. Это значение соответствует одноосновной муравьиной кислоте. Условия титрования также подтверждают предположение. Значит, А — это  $\text{НСООН}$ .

Как уже отмечалось, олимпиадные задания нередко включают задачи-головоломки, в которых предполагается установить вещество или группу веществ по описанию их превращений, полностью или частично зашифрованному. Задачи-головоломки являются не столько сложными, сколько непривычными для учащегося, незнакомого с дополнительной литературой. Общий подход к решению задач-головоломок без числовых данных заключается в следующем: необходимо идентифицировать хотя бы одно из веществ, а затем уже дешифровать всю цепочку превращений. Проще говоря, нужно

«защипиться» за одно звено в условии, а затем уже решать всю задачу в целом. В самом общем смысле метод решения таких задач состоит в чередовании методов индукции и дедукции.

**1.37.** Окрашенная соль X, относящаяся к бинарным соединениям, не растворима в воде, но растворима в растворе соляной кислоты. При этом выделяется газ с резким запахом  $\Gamma_1$  и образуется бледноокрашенный раствор I. Если к раствору I прилить раствор щелочи, образуется окрашенный осадок, бурно кипящий на воздухе. При действии соляной кислоты на полученный осадок выделяется газ  $\Gamma_2$ . При кипячении X с раствором азотной кислоты возможно выделение бесцветных газов  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_3$ , которые при разных условиях реагируют с кислородом ( $\Gamma_2$  — быстро,  $\Gamma_3$  — только в присутствии катализатора при нагревании). В результате взаимодействия растворов газов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_3$  образуется простое вещество D и вода. Если  $\Gamma_1$  реагирует со щелочью, образуется раствор, приливание к которому раствора I дает осадок X. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

По описанию можно предположить, что A — это  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , тогда X — бинарное соединение железа. Поскольку продукты взаимодействия раствора I с  $\text{Cl}_2$  и A с  $\text{HCl}$  идентичны, значит,  $\text{Cl}_2$  окислил  $\text{FeCl}_2$  до  $\text{FeCl}_3$ .

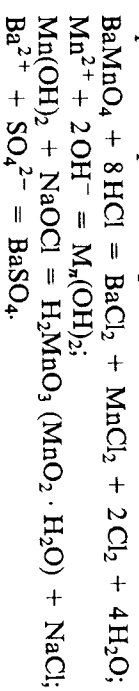
Можно предположить, что при взаимодействии X с  $\text{HCl}$  образовалось водородное соединение неметалла, но тогда  $\Gamma_3$  — газобразный оксид, поскольку по реакции  $\Gamma_3 + \Gamma_1$  образуется простое вещество и вода. Получаем единственное решение задачи:  $\Gamma_3$  — это  $\text{SO}_2$  ( $\text{SeO}_2$  — твердое вещество, не говоря уже об оксидах теллура); X —  $\text{FeS}$ ;  $\Gamma_1$  —  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\Gamma_2$  —  $\text{NO}$ ; A —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**1.38.** В состав соли X входят три элемента, один из которых кислород, причем его массовая доля в соли составляет 25%. Кроме того, в соль входит еще два элемента в молярном соотношении 1:1. Соль представляет собой нерастворимое в воде вещество зеленого цвета. При обработке X концентрированной  $\text{HCl}$  выделяется газ  $\Gamma$  с резким запахом и образуется раствор, приливание к которому растворов щелочей приводит к выделению белого осадка, темнеющего при действии многих окислителей. Если же на раствор после растворения X в  $\text{Cl}$  подействовать раствором серной кислоты, образуется белый осадок. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

Есть несколько способов решения данной задачи. Прежде всего можно обозначить формулу соли в виде  $\text{ABO}_n$ . По условию  $w(\text{O}) = 0,25$ , поэтому можно записать:  $16n = 0,25(M(A + B) = 16n)$ . Далее можно предположить, что в состав X входит нерастворимый или труднорастворимый в воде сульфат ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Pb}$ ). При  $n = 4$  сумма молярных масс A и B составляет 192. Если один из этих элементов барий, то молярная масса второго 55, следовательно, это марганец. Соль —  $\text{BaMnO}_4$  — манганат бария.

Можно было бы с самого начала предположить наличие в X элемента-окислителя, способного окислять  $\text{HCl}$  до  $\text{Cl}_2$ . Если же учащимся известно, что манганаты имеют зеленую окраску, то массовая доля кислорода понадобилась бы только для того, чтобы подтвердить, что второй неизвестный элемент — барий, а не, например, стронций (свинец дал бы осадок  $\text{PbCl}_2$ ). Но при этом следовало бы исключить случай выделения газа с резким запахом за счет прохождения реакции обмена, например  $\text{SO}_2$ . Наконец, можно было вообще не учитывать характер взаимодействия X с  $\text{HCl}$  и последующего взаимодействия раствора с серной кислотой, а найти соль  $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}_l$  с массовой долей кислорода 25%, один из элементов которой образует белый гидроксид, темнеющий при действии многих окислителей. Единственным реальным вариантом является  $m = 1$ ,  $n = 4$  и сочетание марганца и бария.

Уравнения реакций при этом получаются следующие:

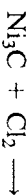


Приведем в качестве примеров ряд задач тестового характера для 1—3 этапов олимпиад по химии.

**1.39.** Приведите максимальное число существенно различающихся уравнений реакций, в результате которых образуется хлорид никеля.

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1. Металл + неметалл:         | $\text{Ni} + \text{Cl}_2 \rightarrow$                    |
| 2. Металл + кислота:          | $\text{Ni} + \text{HCl} \rightarrow$                     |
| 3. Оксид + кислота:           | $\text{NiO} + \text{HCl} \rightarrow$                    |
| 4. Гидроксид + $\text{HCl}$ : | $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow$        |
| 5. Соль + металл:             | $\text{Ni} + \text{HgCl}_2 \rightarrow$                  |
| 6. Соль + неметалл:           | $\text{NiBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$                |
| 7. Соль + кислота:            | $\text{NiCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$                 |
| 8. Соль + соль:               | $\text{NiSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$              |
| 9. Основная соль + кислота:   | $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow$ |

10. Окисление хлором бинарных соединений никеля, например:



11. Восстановление соединений никеля в более низкие степени окисления: Возможны и другие варианты.



1.40. Массовая доля металла в соли  $\text{MeClO}_x$  составляет 28,2%. Что это за соль? Как ее можно получить? Приведите 2—3 реакции, характеризующие ее химические свойства, и укажите области, в которых возможно применение этой соли.

Обозначим через  $a$  значение относительной атомной массы металла  $A_r(\text{Me}) = a$ ,  $M_r(\text{MeClO}_x) = a + 35,45 + 16x$ .

По условию  $a = 0,282(a + 35,45 + 16x)$ . Решаем уравнение  $a + 13,9 = 6,284x$ . Если  $x = 1, 2, 3$  — реального металла нет. При  $x = 4$ ,  $a = 39$  (К). Значит, это соль  $\text{KClO}_4$  — перхлорат калия.

Получение X — осторожное нагревание  $\text{KClO}_3$  или нейтрализации раствора  $\text{HClO}_4$ . Свойства  $\text{KClO}_4$ : сильный окислитель в сухом состоянии, в растворах — слабый (в воде перхлорат калия растворим довольно плохо). При сильном нагревании разлагается с выделением кислорода, может быть окислителем многих веществ. Возможные области применения (с точки зрения ученика) — ракетная техника и пиротехника.

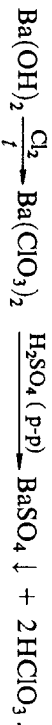
1.41. Какой объем воздуха (н.у.) требуется для сжигания 7,4 г смеси, в которой объемные доли метана, водорода, сероводорода и азота соответственно составляют 50, 30, 10 и 10%? (От в е т:  $V(\text{воздуха}) = 72,8$  л.)

1.42. В 1 г 5%-го раствора сильной одноосновной кислоты содержится 7,1 · 10<sup>20</sup> ионов. Считая диссоциацию полной, установите формулу кислоты, предложите способ ее получения из доступного сырья и опишите ее свойства.

Каждая молекула сильной кислоты  $\text{HX}$  распадается на два иона  $\text{H}^+$  и  $\text{X}^-$ , значит, 1 моль кислоты дает при диссоциации  $2N_A = 12,04 \cdot 10^{23}$  ионов. Поскольку в 1 г 5%-го раствора  $\text{HX}$  содержится 0,05 г  $\text{HX}$ , можно вычислить молярную массу кислоты:

$$M(\text{HX}) = 12,04 \cdot 10^{23} \cdot 0,05 / (7,1 \cdot 10^{20}) = 85 \text{ г/моль.}$$

Если ее формула  $\text{HBO}_n$ , то при  $n = 3$   $M(\text{B}) = 35$  (Cl). Значит, условно удовлетворяет хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$ . Получение кислоты:



Свойства:  $\text{HClO}_3$  — сильнейший окислитель, не известна в свободном состоянии, разлагается при нагревании на смесь  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , как и  $\text{HNO}_3$ ; обычно не образует  $\text{H}_2$  с металлами, но реагирует подобно всем кислотам со щелочами и основными оксидами с образованием соли и воды. (Если только не происходит окисление металла до более высокой степени как, например, в случае  $\text{HClO}_3 + \text{FeO}$ .)

1.43. К раствору нитрата ртути(I) массой 264 г с массовой долей соли 20% добавили цинковые опилки. Через некоторое время расчитайте массу выделившейся ртути.

С п о с о б 1. Уравнение реакции:



Пусть выделится  $x$  моль ртути, тогда в раствор перейдет 0,5 $x$  моль цинка. Вычислим массу  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  в исходном растворе:

$$m_1(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = m(\text{p-ра}) \cdot m(\text{соли}) = 52,8 \text{ г.}$$

Масса  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  после реакции:

$$m_2(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 52,8 - 0,5x \cdot M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 52,8 - 262,6x.$$

Масса раствора после реакции:

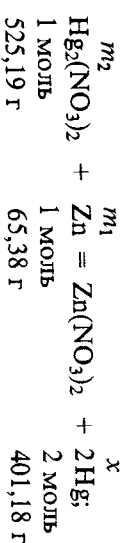
$$m_2(\text{p-ра}) = 264 - 200,6x + 0,5x \cdot 65,37 = 264 - 167,9x.$$

По условию, в этом растворе  $\omega(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 6\%$ .

Решаем уравнение:  $(52,8 - 262,6x) / (264 - 167,9x) = 0,06$ . Отсюда

$$x = 0,146 \text{ моль; } m(\text{Hg}) = 29,4 \text{ г.}$$

С п о с о б 2. Пусть масса выделившейся ртути составит  $x$  г. Вычислим массу цинка, перешедшего в раствор, и массу прореагировавшего нитрата ртути:



$$m_1 = 0,1629x; \quad m_2 = 1,309x.$$

Масса раствора после реакции:

$$m_2(\text{p-ра}) = 264 + m_1 - x = 264 - 0,8371x.$$

Масса нитрата ртути в полученном растворе:  $m_2 = 52,8 - 1,309x$ . Решаем уравнение:  $(52,8 - 1,309x) / (264 - 0,8371x) = 0,06$ ; следовательно,  $x = 29,4$  г.



1.44. В 10 г 3%-го раствора некоторой одноосновной кислоты (кислородсодержащей) содержится  $2,3 \cdot 10^{20}$  ионов. Степень диссоциации кислоты в данном растворе составляет 3%. Назовите кислоту и вычислите константу ее диссоциации при данной температуре. Предложите варианты получения раствора кислоты с минимальными примесями из доступных веществ. Как изменится число ионов в данном растворе, если его разбавить вдвое?

В 10 г 3%-го раствора содержится 0,3 г кислоты. Если бы диссоциация была полной, образовалось бы  $2,3 \cdot 10^{20} / 0,03 = 7,67 \cdot 10^{21}$  ионов, а 1 моль кислоты дал бы  $12,04 \cdot 10^{23}$  ионов.

Вычислим молярную массу кислоты:

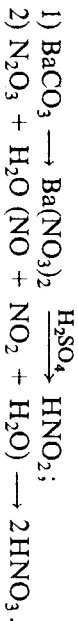
$$M(\text{кислоты}) = \frac{12 \cdot 10^{23} \cdot 0,3}{7,67 \cdot 10^{21}} = 47. \text{ Условно удвоитворяет } \text{HNO}_2.$$

Вычислим константу ее диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \alpha^2 C. \quad K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

Находим молярную концентрацию в данном растворе. Поскольку раствор довольно разбавленный,  $\rho = 1$  и  $C(\text{HNO}_2) = 30/47 \approx \approx 0,64$  моль/л.  $K = (0,03)^2 \cdot C = 5,7 \cdot 10^{-4}$ .

Получение кислоты:



Если разбавить раствор вдвое, концентрация кислоты уменьшится в 2 раза, но степень диссоциации возрастет в  $\sqrt{2}$  раз. Значит, число ионов в растворе возрастет в 1,4 раза. Условно задачи удвоитворяет  $\text{HCOOH}$  ( $M = 46$  г/моль), причем константа диссоциации  $\text{HCOOH}$  также соответствует условию.

1.45. Относительная плотность паров вещества X по воздуху составляет 7,93. Вещество не вызывает обесцвечивания раствора перманганата калия и брома, не изменяет окраски растворов индикаторов. В результате сжигания порции X массой 2,65 г образуется 3,1 л  $\text{CO}_2$  (н.у.) и 2,28 г  $\text{H}_2\text{O}$ . При взаимодействии X с раствором щелочи образуются трудно-окисляемый спирт А и соль В, при действии на которую кислот может быть выделена кислота В с разветвленным углеродным скелетом. При нагревании В разлагается с образованием  $\text{CO}_2$  и пропионовой кислоты. Установите структуру X; предложите способ получения X исходя из метанола, этанола и неорганических веществ.

На примере решения данной задачи покажем рациональный способ установления brutto-формулы вещества по данным количественного анализа и относительной плотности паров вещества по какому-либо газу.

Прежде всего вычислим молярную массу X:

$M(X) = 29 \cdot 7,93 \approx 230$  г/моль. Далее пересчитываем массы (объемы) продуктов сгорания на 1 моль вещества:

$$V(\text{CO}_2) = 230 \cdot 3,1 / 2,65 = 269 \text{ л};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 230 \cdot 2,28 / 2,65 = 198 \text{ г}.$$

Теперь из простейших пропорций легко установить число атомов C и H в молекуле X:

$$\frac{22,4 \text{ л } \text{CO}_2 - 1 \text{ моль } \text{C}}{269 \text{ л } \text{CO}_2 - x_1 \text{ моль } \text{C}} = \frac{x_1 = 12;}{}$$

$$\frac{18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - 2 \text{ моль } \text{H}}{198 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - x_2 \text{ моль } \text{H}} = \frac{x_2 = 22.}{}$$

Число атомов кислорода в молекуле составляет:

$$x_3 = (230 - 12 \cdot 12 - 22) / 16 = 4.$$

Следовательно, формула X —  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ .

Из описания свойств X и сопоставления с brutto-формулой можно сделать вывод, что X — полный эфир двухосновной кислоты. Поскольку известно, что кислота В при нагревании декарбоксилируется с образованием пропионовой кислоты, можно заключить, что это — метилмалоновая (изоянтарная) кислота, имеющая строение  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ . При гидролизе X образуется только один спирт, поэтому формулу X можно записать в таком виде:



$$2(M_r(\text{R}) + 44) + 28 = 230; M_r(\text{R}) = 57;$$

$$M_r(\text{RON}) = 74 = 12n + 2n + 2 + 16; n = 4.$$

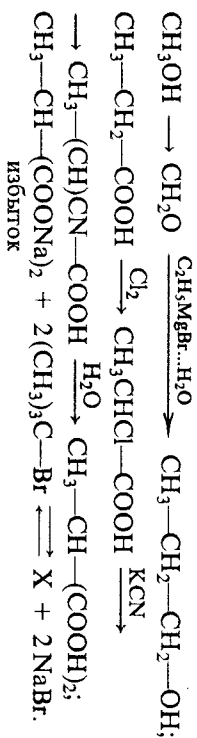
Это один из бутанолов, но поскольку по условию образуется трудноокисляемый спирт, значит А — трет-бутильовый спирт.

Строение X:



Получение X:





*Примечание.* Брутто-формулы органических веществ удобно находить с помощью программируемого микрокалькулятора по стандартной программе:

00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
ИПД	ИПО	Х	П4	ИПС	ИПА	÷	ИП7	÷	ИП4
10	П1	ИПВ	ИП4	Х	ИПА	÷	÷	П2	ИП1
20	ИП8	Х	ИП2	+	ИП4	-	/-	ИП9	÷
30	С/П								П3

*Инструкция к программе:*  $m(\text{H}_2\text{O})$  — ПВ,  $m(\text{CO}_2)$  — ПС,  $m(\text{вещества})$  — ПА (масса веществ в граммах). Относительная плотность по газу Г<sub>1</sub> — Д — ПД. М, (относительная молекулярная масса Г<sub>1</sub>) — ПО. Числа 44, 12, 16 записывают в регистры памяти, соответственно, 7, 8, 9. Число атомов кислорода в молекуле считаем на индикаторе после окончания счета, число атомов водорода — П2, углерода — П1.

**1.46.** Массовая доля  $\text{CO}_2$  в порции выдыхаемого воздуха составляет 3%. Сколько молекул  $\text{CO}_2$  содержится в 1 мм<sup>3</sup> этого воздуха при 36°С?

Поскольку примесь  $\text{CO}_2$  незначительна, средняя молярная масса выдыхаемого воздуха не должна сильно отличаться от значения 29 г/моль, тем более что повышение молярной массы за счет  $\text{CO}_2$  должно частично компенсироваться наличием в выдыхаемом воздухе паров воды (плотность влажного воздуха меньше, чем сухого, так как  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} < 29$ ). Кроме того, выдыхаемый воздух содержит меньше кислорода и больше азота. Поэтому в 29 г воздуха содержится  $29 \cdot 0,03 = 0,87 \text{ г } \text{CO}_2$  ( $1,98 \cdot 10^{-2}$  моль) при н.у. Следовательно, при н.у. в 1 мм<sup>3</sup> воздуха содержание  $\text{CO}_2$  составит:

$$n(\text{CO}_2) = 0,001 \cdot 1,98 \cdot 10 / 224000 = 8,83 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

При температуре  $273 + 37 = 310 \text{ К}$  в 1 мм<sup>3</sup> воздуха будет содержаться:

$$n_2 = 8,83 \cdot 10^{-10} \cdot 273 / 310 = 7,77 \cdot 10^{-10} \text{ моль } \text{CO}_2.$$

Число молекул  $\text{CO}_2$  составит:

$$N = 7,77 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 4,7 \cdot 10^{14}.$$

**1.47.** Какой объем смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  с относительной плотностью по воздуху  $D = 1,2$  прореагировал с раствором КОН объемом 20 мл ( $\rho = 1,04$ ) с массовой долей КОН 5%, если в результате реакции образовался раствор, в котором массовая доля кислоты

соли вдвое меньше массовой доли средней. Исходная смесь находится при температуре 25°С и давлении 97 кПа. Вычислите значения массовых долей солей в полученном растворе.

Для данного случая оптимальен алгебраический способ решения, поскольку из условия следует, что в образовавшемся растворе масса  $\text{K}_2\text{CO}_3$  вдвое больше массы  $\text{KHCO}_3$ , которую примем за  $x$ .

$$n(\text{KHCO}_3) + x / M + 0,01 \text{ моль};$$

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2x / M = 1,449 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$n(\text{KOH}) = 20 \cdot 0,05 \cdot 1,04 / 56 = 1,857 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Находим  $x$  из уравнения:

$$n(\text{KHCO}_3) + 2n(\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{KOH}); \quad x = 0,4764 \text{ г};$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{KHCO}_3) + n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1,167 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$m(\text{CO}_2) = 0,5135 \text{ г}; \quad V(\text{CO}_2) = 0,2614 \text{ л}.$$

Масса раствора после реакции составит:

$$20 \cdot 1,04 + 0,5135 = 21,34 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{KHCO}_3) = 0,4764 / 21,31 = 0,0224.$$

Вычислим объемную долю  $\text{CO}_2$  в исходной смеси:

$$M(\text{смеси}) = 1,2 \cdot 29 = 34,8; \quad 44x + (1 - x)28 = 34,8; \quad x = 0,425.$$

$$V(\text{смеси}) = V(\text{CO}_2) / \varphi(\text{CO}_2) = 0,615 \text{ л}.$$

Приведем объем смеси к условиям задачи:

$$V = V_0 p_0 \cdot T_1 / (T_0 \cdot p_1) = 0,615 \cdot 101,3 \cdot 298 / (293 \cdot 97) = 0,701 \text{ л}.$$

**1.48.** Растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 0 и при 100°С составляет 70 и 455 г/л  $\text{H}_2\text{O}$ . Какую массу кристаллической соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и воды следует взять для приготовления насыщенного при 100°С раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , чтобы при охлаждении его до 0°С из раствора выделилось 5 г кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ?

Сначала вычисляем массовую долю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе при 0 и 100°С, а также в кристаллогидрате, а затем используем способ пропорционального расчета:

$$\omega_1 = 70 / 1070 = 0,0654; \quad \omega_2 = 455 / 1455 = 0,3127;$$

$$\omega_3 = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 106 / 286,1 = 0,3705.$$

Пусть масса раствора при 100°С составляет 100 г, а из него при охлаждении выделится  $x$  г кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и образуется  $y$  г раствора:

$$\begin{cases} x = y + 100 \\ 0,3705x + 0,0654y = 31,27 \end{cases} \quad x = 81,06 \text{ г.}$$

Составляем пропорцию:  $100/x = 81,75/5$ ;  $x = 6,2$  г.  
 Массы воды и кристаллогидрата, которые требуются для получения 6,2 г раствора, могут быть вычислены как из системы уравнений, так и из квадрата Пирсона:

$$\begin{array}{c} 37,05 \quad \quad \quad 31,27 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad 31,27 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ 0 \quad \quad \quad 5,78 \end{array} \quad \begin{array}{l} 31,3/37,05 = x/6,2; \\ x = 5,2. \end{array}$$

**1.49.** Колбу, наполненную воздухом, взвесили вместе с пробкой. Ее масса составила 152,34 г. Масса той же колбы, наполненной углекислым газом, составляет 153,73 г, а если колбу наполнить газом X, не имеющим запаха, масса ее составит 151,14 г. Назовите X.

Изменение массы колбы при замене воздуха другим газом пропорционально разности молярных масс газа и воздуха:  
 $\Delta m = k(M_r - M_B)$ .

Обозначим молярную массу неизвестного газа через  $x$  и решим уравнение:

$$(44 - 29) / (29 - x) = 1,39/1,2; \quad x = 16.$$

Газ  $\text{NH}_3$  (аммиак) имеет близкое значение молярной массы, но он обладает резким запахом. Следовательно, этот газ — метан  $\text{CH}_4$ . Данная задача может быть решена и через систему уравнений, если обозначить массу колбы с пробкой через  $x$ , а количество вещества газа в колбе через  $y$ , но первое решение представляется более простым.

**1.50.** На весах уравновешены два стакана, в которых находятся 10%-е растворы  $\text{HCl}$  массой по 100 г (стаканы заполнены менее чем на половину). В левый стакан постепенно прибавляют 5 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Какую массу  $\text{NaHCO}_3$  следует прибавить во второй стакан, чтобы в итоге равновесие не нарушилось?

Вычислим количества веществ  $\text{HCl}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

$$n(\text{HCl}) = 10/36,46 = 0,274 \text{ моль};$$

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5/138,2 = 0,0362 \text{ моль}.$$

$\text{HCl}$  находится в избытке,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  прореагирует полностью. Найдем массу выделившегося углекислого газа и определим изменение массы первого стакана:

$$m(\text{CO}_2) = 0,0362M(\text{CO}_2) = 1,59 \text{ г}; \quad \Delta m_1 = 5 - 1,59 = 3,41 \text{ г.}$$

Пусть во второй стакан следует прибавить  $x$  моль  $\text{NaHCO}_3$ . Тогда изменение массы стакана составит:

$$\Delta m_2 = x \cdot M(\text{NaHCO}_3) - x \cdot M(\text{CO}_2); \quad 40x = 3,41; \quad x = 0,085 \text{ г.}$$

**1.51.** Смесь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  с относительной плотностью по водороду  $D_{\text{H}_2} = 17$  пропустили через избыток раствора известковой воды. Масса образовавшегося осадка после отделения и просушивания составила 2,283 г, а оставшаяся газовая смесь имела плотность по водороду  $D_{\text{H}_2} = 8$ . Вычислите массу и объем оставшейся газовой смеси.

Пусть объемная доля  $\text{CO}_2$  в исходной смеси составляла  $x$ , тогда суммарная объемная доля водорода и кислорода будет  $(1 - x)$ .

$$D_{\text{H}_2}(\text{CO}_2) = 22, \text{ поэтому } 17 = 22x + (1 - x)8; \quad x = 0,643.$$

$$n(\text{CaCO}_3) = 2,283/100 = 0,0283 \text{ моль}; \text{ значит, } n(\text{CO}_2) = 0,0283;$$

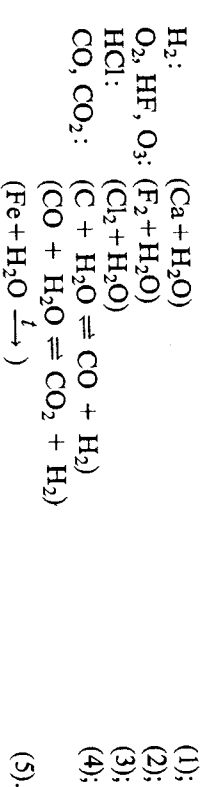
$$V(\text{CO}_2) = 0,0283 \cdot 22,4 = 0,511 \text{ л.}$$

Вычисляем объем исходной смеси из  $V(\text{CO}_2)$  и  $\varphi(\text{CO}_2)$ :

$$\begin{aligned} \varphi(\text{смеси}) &= \frac{0,511}{0,643} = 0,795 \text{ л.} \end{aligned}$$

Массу смеси можно найти из ее относительной плотности по водороду:  $22,4/0,795 = 34/x$ ;  $x = 1,21$  г.

**1.52.** Какие газы могут образовываться при взаимодействии простых веществ с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Какие из них находят практическое применение?



Применение находят реакции (1) и (4).

**1.53.** Генераторный газ (смесь азота, угарного и углекислого газов) имеет относительную плотность по водороду 15, а объемная доля азота в нем составляет 65%. Какой объем воздуха

требуется для сжигания 20 м<sup>3</sup> такого газа (н.у.) и какое количество теплоты при этом выделится, если при сжигании 1 моль СО выделяется 285 кДж теплоты?

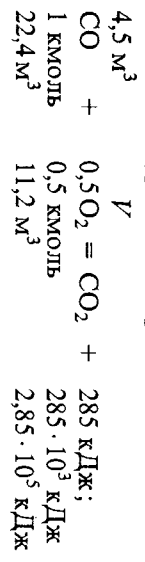
Поскольку СО и N<sub>2</sub> имеют одинаковые значения молярных масс, можно вычислить объемную долю СО в газе:

$$\varphi(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) + (1 - \varphi(\text{CO}_2)) 28 = 30; \varphi(\text{CO}_2) = 0,125;$$

$$\varphi(\text{N}_2) + \varphi(\text{CO}) = 0,875; \varphi(\text{CO}) = 0,875 - 0,65 = 0,225.$$

$$V(\text{CO}) = 20 \cdot 0,225 = 4,5 \text{ м}^3.$$

Записываем уравнение горения:



Отсюда:

$$V(\text{O}_2) = 2,25 \text{ м}^3; V(\text{воздуха}) = 11,25 \text{ м}^3; Q = 5,7 \cdot 10^4 \text{ кДж.}$$

**1.54.** На весак уравновешены два стакана, в которых находится по 100 г 5%-го раствора НСl. В первый стакан опущают порцию карбоната бария массой 10,82 г. Какую массу гидрокарбоната натрия следует добавить во второй стакан, чтобы после окончания реакций равновесие не нарушилось?

Вычислим количества веществ НСl и ВаСО<sub>3</sub>:

$$n(\text{НСl}) = 5/36,46 = 0,137 \text{ моль};$$

$$n(\text{ВаСО}_3) = 10,82/197,3 = 0,0548 \text{ моль}.$$

НСl находится в избытке, ВаСО<sub>3</sub> прореагирует полностью. Вычислим, на сколько увеличится масса первого стакана:

$$\Delta m = m(\text{ВаСО}_3) - m(\text{СО}_2) =$$

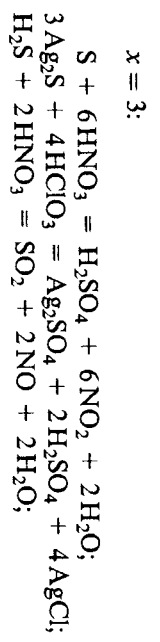
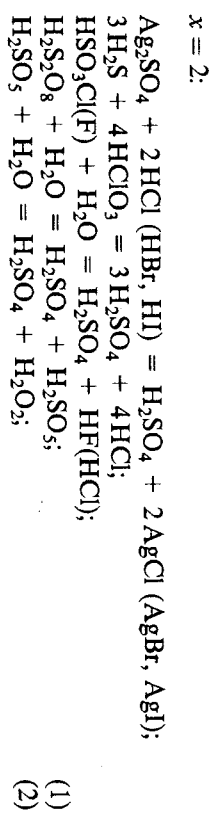
$$= 10,82 - V(\text{СО}_2) \cdot M(\text{СО}_2) = 10,82 - 0,0548 \cdot 44 = 8,41 \text{ г}.$$

На 0,137 моль НСl требуется 0,137 моль NaHCO<sub>3</sub>. Когда NaHCO<sub>3</sub> полностью прореагирует, прибавка в массе второго стакана составит:

$$\Delta m_2 = 0,137(M(\text{NaHCO}_3) - M(\text{СО}_2)) = 5,48 \text{ г}.$$

Следовательно, для того, чтобы уравновесить весы, надо еще прибавить 8,41 - 5,48 = 2,93 г NaHCO<sub>3</sub>. Итак, во второй стакан надо прибавить 2,93 + 0,137 · 84 = 14,44 г NaHCO<sub>3</sub>.

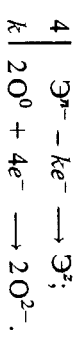
**1.55.** В результате взаимодействия двух веществ образовалось *x* веществ, одно из которых серная кислота. Составьте несколько существенно различающихся уравнений реакций для *x* = 2; три уравнения для *x* = 3; два уравнения для *x* = 4. Какие из этих реакций применяются на практике?



В промышленности находят применение реакции (1) и (2), а в лабораторной практике используют окисление веществ азотной кислотой или другими кислотами-окислителями для качественного анализа.

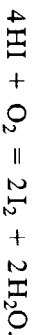
**1.56.** Какой максимальный и минимальный объем кислорода требуется для сжигания 1 л газообразного водородного соединения с формулой ЭH<sub>4</sub>?

Для удобства составления электронного баланса припишем условно водороду степень окисления +1:



Наибольший объем кислорода потребуется в случае наиболее глубокого окисления элемента; в заданных условиях максимально степень окисления элемента могла измениться на 8 единиц. Тогда максимальный объем кислорода составит 2 л. (Условно удовлетворяют СН<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → ...)

Минимальный объем кислорода требуется в том случае, когда степень окисления элемента изменяется только на единицу. Тогда в водородном соединении элемент находится в степени окисления  $-1$  и окисляется до простого вещества. В этом случае  $\nu(\text{O}_2) = 0,25 \text{ л}$ . Условно удовлетворяет сжигание в кислороде  $\text{H}_2$ :



1.57. При анализе некоторого силиката массой  $1,600 \text{ г}$  была получена смесь хлоридов натрия, калия и лития массой  $0,480 \text{ г}$ . Массы калия и хлора в смеси составили  $0,085$  и  $0,310 \text{ г}$  соответственно. Вычислите массовые доли в силикате оксидов натрия, калия, лития.

В данном случае наиболее рационален алгебраический способ решения. Для удобства расчетов примем, что в образце  $x$  моль  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $y$  моль  $\text{Li}_2\text{O}$ . Вычислим массу  $\text{KCl}$  и массу хлора, связанного в  $\text{KCl}$ :

$0,085 \text{ г}$	$x \text{ г}$	$x = 0,16211 \text{ г}$ .
$1 \text{ моль}$	$1 \text{ моль KCl}$	$m(\text{Cl}) = x - 0,085 = 0,0771 \text{ г}$ .
$39,1 \text{ г}$	$74,55 \text{ г}$	

Масса хлора, связанного в  $\text{LiCl}$  и  $\text{NaCl}$ , составит:

$$m_2(\text{Cl}) = 0,310 - 0,0771 = 0,233 \text{ г}.$$

Общее число молей  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiCl}$ :  $n_0 = 0,233/35,45 = 6,571 \cdot 10^{-3}$ .

Сумма масс  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiCl}$ :  $0,480 - 0,1621 = 0,3179$ .

Из  $x$  моль  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $y$  моль  $\text{Li}_2\text{O}$  образуется  $2x$  моль  $\text{NaCl}$  и  $y$  моль  $\text{Li}_2\text{O}$ . Составим систему:

$$\begin{cases} 2x + 2y = 6,571 \cdot 10^{-3} & x = 1,266 \cdot 10^{-3} \\ 58,44 \cdot 2x + 42,39 \cdot 2y = 0,3179 & y = 2,06 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

Находим массы  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в образце:

$$m(\text{Na}_2\text{O}) = n \cdot M = 1,226 \cdot 10^{-3} \cdot 61,98 = 0,0760 \text{ г};$$

$$m(\text{Li}_2\text{O}) = 2,06 \cdot 10^{-3} \cdot 29,88 = 0,06155 \text{ г}.$$

Массу  $\text{K}_2\text{O}$  в образце найдем из массы  $\text{KCl}$ :

$$m(\text{K}_2\text{O}) = (m(\text{KCl})/2M(\text{KCl})) \cdot (K_2O) = 0,1025 \text{ г}.$$

Массовые доли оксидов в силикате:

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}) = 0,076/1,6 = 0,0475; \quad \omega(\text{Li}_2\text{O}) = 0,06155/1,6 = 0,0385;$$

$$\omega(\text{K}_2\text{O}) = 0,1025/1,6 = 0,0641.$$

При решении расчетных задач, близких по содержанию к реальным задачам прикладного характера, например задачам количественного анализа, рекомендуется вычислять значения моляр-

ных масс веществ с точностью до четырех значащих цифр, а окончательный результат округлять до трех, если в условии не оговорена более высокая точность вычислений.

1.58. После взрыва смеси ацетилена, пропана и кислорода, в которой содержался избыток кислорода, и приведения системы к начальному давлению и температуре, объем смеси уменьшился на  $33\%$ , а после пропускания образовавшейся смеси газов через избыток раствора гидроксида натрия объем остатка составил  $29\%$  объема исходной смеси. Вычислите массовую долю  $\text{C}_2\text{H}_2$  в исходной смеси.

Пусть у нас было  $100$  моль смеси  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{O}_2$ , в которой  $x$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $y$  моль  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Вторым остаток представляет собой непрореагировавший кислород, поэтому общее число молей  $\text{CO}_2$ , образовавшегося при сжигании углеводородов, равно разности числа молей в первом и втором остатках:

$$n(\text{CO}_2) = 67 - 29 = 38 \text{ моль}.$$

Запишем уравнения сгорания  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ :



При сгорании  $1$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $1$  моль  $\text{C}_3\text{H}_8$  образуется соответственно  $2$  и  $3$  моль  $\text{CO}_2$ , тогда  $2x + 3y = 38$ .

В первом случае при взаимодействии  $1 + 2,5 = 3,5$  моль газов образуется  $2$  моль  $\text{CO}_2$ , значит, на  $1$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  уменьшение числа молей газов в системе составляет  $1,5$  моль. Тогда на  $x$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$  уменьшение числа молей газов составит  $1,5x$ . Аналогично при сжигании  $y$  моль  $\text{C}_3\text{H}_8$  уменьшение числа молей газов составит  $3y$ . В целом же произошло уменьшение числа молей газов до  $33$  моль. Составляем систему:

$$\begin{cases} 2x + 3y = 38 & x = 10; y = 6. \\ 1,5x + 3y = 33 \end{cases}$$

Таким образом, в исходной смеси было  $10$  моль  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $6$  моль  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $84$  моль  $\text{O}_2$ .

Масса смеси:

$$10 \cdot 26 + 6 \cdot 44 + 84 \cdot 32 = 3212 \text{ г};$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_2) = 10 \cdot 26/3212 = 0,0809.$$

Задачу можно было решить и другим способом, например, приняв объем исходной смеси за  $100 \text{ л}$  (мл), но это решение было бы менее рациональным.

## ГЛАВА 2.

# ЗАДАЧИ ПО РАЗДЕЛАМ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Периодический закон и строение вещества. Закон эквивалентов

- 2.1. Почему относительные атомные массы элементов определены с различной точностью? Например:  $A_r(\text{Zn}) = 65,40 \pm 0,01$ ;  $A_r(\text{Ca}) = 40,08 \pm 0,0004$ ;  $A_r(\text{Ti}) = 47,90 \pm 0,003$ ;  $A_r(\text{P}) = 30,97376 \pm 10^{-5}$ . Будут ли отличаться атомные массы элементов в ПС, составленной на какой-нибудь обитаемой планете другой галактики (если предположить, что такая планета существует), от наших значений, если на этой планете также принята углеродная шкала ( $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_a(^{12}\text{C})$ )?
- 2.2. Имеются два одинаковых по размерам кубика, изготовленных из золота и алюминия. В каком из них содержится больше число атомов? Во сколько раз?
- 2.3. Какое максимальное и минимальное число атомов металла может содержаться при обычных условиях в кусочке металла объемом  $1 \text{ см}^3$ ?
- 2.4. Какой элемент образует наибольшее число соединений? Почему?
- 2.5. Почему вещества с молекулярным строением, а также большинство веществ с типичной ионной решеткой обычно относятся к дальтонидам, тогда как для бертоллидов наиболее характерны металлидные фазы?
- 2.6. Какие свойства элементов и какие свойства простых веществ изменяются периодически?
- 2.7. Какова была бы структура ПС, если бы магнитное квантовое число, характеризующее состояние электронов в атоме, принимало значение не от  $-l$  до  $+l$ , а от 0 до  $+l$ ? Какой элемент (с каким номером) имел бы в этом случае наибольшую электроотрицательность? Охарактеризуйте элемент № 8 в такой фантастической ПС.
- 2.8. Для температур плавления фторидов  $T_1$ , хлоридов  $T_2$ , бромидов  $T_3$  и иодидов  $T_4$  следующих металлов справедливы соотношения:  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$  (соли калия);  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$  (соли цинка). Чем это можно объяснить? Объясните также соотношение  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$  температур плавления галогенидов алюминия, учитывая, что электрическая проводимость безводного  $\text{AlCl}_3$  значительно больше в твердом состоянии, чем в жидком.
- 2.9. Показать, что существуют только две пары элементов, удовлетворяющие следующему условию: массовая доля элемента X в соединении элементов X и Y составляет 2,23%. В данном бинарном соединении элементы проявляют свои типичные степени окисления.
- 2.10. Щелочной металл A и неметаллы  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  расположены в четырех соседних периодах ПС. Массовые доли металла в его соединениях с  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  относятся как 1 : 1,45 : 4,84, причем в этих соединениях неметаллы проявляют свои обычные степени окисления. Установите формулы этих соединений.
- 2.11. Для каких из перечисленных ниже молекулярных формул структурная (графическая) формула веществ (в обычных условиях) лишена смысла:  $\text{NaCl}$ ;  $\text{CaBr}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgF}_2$ .
- 2.12. Исходя из плотности льда и на основе модели строения его решетки вычислите средний радиус молекул воды.
- 2.13. Элементы A и B, относящиеся к металлам, расположены в одной группе ПС. В результате взаимодействия раствора нитрата A (массовая доля соли 5%) с металлом B образуется раствор нитрата B (массовая доля соли 1,86%). Назовите элементы A и B, напишите уравнения реакций.
- 2.14. На сжигание навески сплава двух металлов массой 4,225 г с порядковыми номерами в ПС, отличающимися на единицу, потребовался кислород объемом 2,24 л. Укажите два возможных состава сплава.
- 2.15. Элементы одного ряда ПС входят в состав соединения  $\text{ABO}_n$ , в котором  $\omega(\text{O}) = 13,26\%$ . Установите формулу соединения.
- 2.16. Может ли молекула простого вещества быть полярной?
- 2.17. Элементы-лантаноиды помещают в одной клетке ПС вместе с лантаном из-за близости строения валентных электронных уровней и других свойств, в частности характера физической степени окисления +3, реже +2 и +4, большого сходства физических и химических свойств аналогичных соединений этих элементов и самих металлов. Однако размещение элементов, следующих в ПС за актинием, в одной клетке с Ac (№№ 90—102) не совсем

справедливо, поскольку гипотеза Сиборга об аналогичности свойств актиноидов и актиния не подтвердилась. С чем это связано?

2.18. Какое наибольшее и наименьшее значение эквивалентной массы может иметь простое твердое вещество при его взаимодействии с хлорододом, если считать, что эквивалентная масса хлорода — величина постоянная (8 г/моль)?

2.19. Какая максимальная относительная погрешность возникает при вычислении молярных масс оксидов на основании приближенных значений атомных масс элементов? (Все атомные массы округляются до целых чисел, но для хлора принимается значение  $A_r = 35,5$ ).

### Электролитическая Диссоциация и Равновесия в растворах

2.20. К 0,001 М раствору муравьиной кислоты, в котором при данной температуре степень диссоциации НСООН составляет 35%, прибавили равный объем: а) дистиллированной воды; б) 0,01 М раствора НСl; в) 0,001 М раствора КОН. Вычислите, сколько молекул НСООН будет содержаться в 1 мл каждого из полученных растворов. В чем недостаточность формулировки условия задачи?

2.21. Вывести формулу зависимости истинной степени диссоциации сильной кислоты в разбавленном растворе с концентратившей  $C$  (моль/л) от константы диссоциации кислоты.

2.22. Имеется раствор, в котором находятся слабые кислоты НХ и НУ. (Молярные концентрации кислот составляют  $C_1$  и  $C_2$ , а константы диссоциации —  $K_1$  и  $K_2$ .) Вычислите: а) рН смеси кислот; б) степень диссоциации кислот; в) по полученной приближенной формуле рН смеси НГ и СН<sub>3</sub>СООН, если в растворе  $C(\text{НГ}) = 10^{-3}$  моль/л,  $C(\text{СН}_3\text{СООН}) = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Сделайте более точный расчет, учитывая, что НГ — кислота средней силы.

2.23. Вычислите кажущуюся степень диссоциации НСl в 0,1 М растворе и кажущуюся константу диссоциации НСl.

2.24. При какой массовой доле НВг в растворе концентрация ионов  $\text{ОН}^-$  равна концентрации молекул НВг?

2.25. 0,1 М раствор аммиака имеет рН = 5. Какую массу 20%-го NaOH следует добавить к 1 л этого раствора, чтобы рН полученного составил: а)  $\approx 7$ ; б)  $\approx 12$ ?

2.26. Имеется 100 г 0,1%-го раствора уксусной кислоты. Какую массу гидроксида натрия следует добавить в этот раствор, чтобы он стал нейтральным?

2.27. Вычислите рН раствора, в котором одновременно находятся СН<sub>3</sub>СООН и КNO<sub>2</sub> с молярными концентрациями  $C_1$  и  $C_2$ . Сделайте вычисления для случаев:  $C_1 = C_2$ ,  $C_1 = 100 \cdot C_2$ ,  $C_2 = 100 \cdot C_1$ .

2.28. Растворимость перхлората калия при 20°C составляет 18 г/л Н<sub>2</sub>O. Образует ли осадок КClO<sub>4</sub>, если слить одинаковые объемы 0,3 М растворов NaClO<sub>4</sub> и KCl и привести температуру к 20°C?

2.29. Почему для большинства солей растворимость возрастает с повышением температуры, хотя во многих случаях идет изотермический процесс растворения?

2.30. Показать, что рН растворов средних солей аммония слабых многоосновных кислот практически не зависит от концентрации раствора, константы диссоциации кислоты и составляет для не слишком разбавленных растворов  $\approx 9$ .

2.31. Сантимольные растворы натриевых солей Na<sub>3</sub>X, Na<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>X, NaN<sub>2</sub>X трехосновной кислоты Н<sub>3</sub>X имеют значения рН соответственно 12; 9; 5. На основании этих данных:

- 1) вычислите рН сантимольного раствора Н<sub>3</sub>X;
  - 2) оцените значение константы диссоциации  $pK_{1,2,3} = -\lg K_{1,2,3}$
- $$\text{H}_3\text{X} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{X}^{3-};$$

$$K_{1,2,3} = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{X}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{X}]};$$

3) сделайте вывод о возможности титрования кислоты Н<sub>3</sub>X в присутствии различных индикаторов.

2.32. Растворы NaHCO<sub>3</sub> имеют слабощелочную реакцию, а NaHSO<sub>3</sub> — слабокислую. Чем это можно объяснить? При каком условии неразбавленный раствор соли двухосновной кислоты Н<sub>2</sub>X имеет нейтральную и слабокислую реакцию?

2.33. Радиус иона аммония близок к радиусам ионов K<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup>. Однако, в отличие от калиевых и рубидиевых солей сильных кислот растворы аналогичных солей аммония дают слабкислую реакцию. Чем это можно объяснить?

2.34. Как ведет себя вода при растворении в жидком фтороводороде?

- 2.35. В стакане с водой размешивают  $\approx 10$  г перхлората калия. Как при этом изменится температура раствора по сравнению с первоначальной температурой воды?  $\Delta H(KClO_4) = +53 \text{ кДж/моль}$
- 2.36. Разбавленный раствор  $KCl$  должен иметь нейтральную реакцию, так как эта соль образована катионами сильного основания и анионами сильной кислоты. Если же учесть, что коэффициенты активности ионов в таком растворе меньше единицы, рН раствора должен быть даже несколько больше 7. В действительности растворы  $KCl$  имеют рН немного меньше 7, в особенности после контакта с воздухом. Чем это можно объяснить?
- 2.37. К сантиметрному раствору  $NH$  при перемешивании медленно прибавляют такой же объем  $0,2 \text{ M}$  раствора  $HCl$ . Как при этом будет изменяться рН раствора и концентрации в нем недиссоциированных молекул  $NH_3$ ? Вычислите максимальное и минимальное значения  $[NH_3]$  при данном процессе, постройте график зависимости  $[NH_3]$  и рН раствора, используя программируемый микрокалькулятор или компьютер.
- Константа диссоциации  $NH$  при данной температуре составляет  $6 \cdot 10^{-4}$ . Будет ли отличаться ход графиков, если к  $0,2 \text{ M}$  раствору  $NH$  прибавлять при аналогичных условиях сантиметрный раствор  $HCl$ ?
- 2.38. Смешивают растворы галогеноводородной кислоты  $HX$  и щелочи  $MOH$  с одинаковой массой растворов и одинаковой массовой долей растворенного вещества (20%). На титрование полученного раствора в присутствии метилового оранжевого индикатора взято  $17,2 \text{ мл}$   $1 \text{ M}$  раствора  $HCl$ . Назовите  $HX$  и  $MOH$ , обоснуйте однозначность решения.
- 2.39. К  $100 \text{ г}$  5%-го раствора серной кислоты прилили  $50 \text{ г}$  раствора едкого натра. При этом температура раствора повысилась на  $5^\circ C$ . Можно ли на основании этих данных приблизительно оценить молярную концентрацию или массовую долю  $NaOH$  в исходном растворе? ( $H^+$  (р-р) +  $OH^-$  (р-р) =  $H_2O$  +  $56,5 \text{ кДж}$ )
- 2.40. В колбе смешивают 20%-е растворы галогеноводородной кислоты и гидроксида щелочного металла массой по  $100 \text{ г}$ . Затем образовавшийся раствор разбавляют водой до  $1 \text{ л}$ . Какие максимальное и минимальное значения рН может иметь образовавшийся раствор при обычных условиях? В каком случае значение рН будет наиболее близким к 7?

2.41. Почему многие не растворимые в воде соли серебра, например,  $AgBr$ , хорошо растворимы в жидком аммиаке, тогда как  $CaBr_2$  — наоборот?

2.42. Покажите, что рН растворов кислот солей аммония слабых кислот в достаточно широком диапазоне концентраций не зависит от концентрации соли в растворе. Вычислите рН растворов:  $NH_4HS$ ;  $NH_4HCO_3$ ;  $(NH_4)_2HPO_4$ .

2.43. Предложите программу вычислений на программируемом микрокалькуляторе рН раствора соли  $MNHX$ , если заданы молярная концентрация соли в растворе, константа диссоциации основания  $MOH$ , первая и вторая константы диссоциации кислоты  $H_2X$ . Сделайте вычисления для  $0,01 \text{ M}$  и  $1 \text{ M}$  растворов:  $NH_4HS$ ;  $NH_4HCO_3$ ;  $NH_4HSO_3$ ;  $NH_4HSO_4$ ;  $NaNCO_3$ ;  $KHSO_3$ ;  $NaNHS$ ;  $KHSO_4$ .

### Уравнения реакций и стехиометрические соотношения

2.44. Водяной газ (продут пропускания паров воды через раскаленный уголь) помимо  $CO$  и  $H_2$  содержит смесь азота и углекислого газа. Если пропустить водяной газ данного состава через раствор  $KOH$ , его объем уменьшится на 8%. При сжигании порции водяного газа объемом  $0,273 \text{ л}$  ( $P = 98,1 \text{ кПа}$ ,  $t = 20^\circ C$ ) образуется  $0,2226 \text{ г}$   $CO_2$  и  $0,095 \text{ г}$   $H_2O$ . Вычислите относительную плотность водяного газа данного состава по водороду и абсолютную плотность (г/мл) при температуре  $20^\circ C$ .

2.45. После выпаривания порции воды из Каспийского моря масса-вая доля (%) ионов в сухом остатке составляет:  $Cl^-$  — 41,8;  $Br^-$  — 0,05;  $SO_4^{2-}$  — 23,8;  $CO_3^{2-}$  — 0,9;  $Na^+$  — 24,5;  $K^+$  — 0,6;  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  вместе — 8,4. Условно приняв, что весь магний находится в морской воде в виде сульфата, вычислите массу  $MgSO_4$  в  $1 \text{ м}^3$  морской воды, если общая соленость воды в районе, где брали пробу, составляет 1,7%.

2.46. Порцию металломинерала щелочного металла массой  $1,385 \text{ г}$  растворили в избытке соляной кислоты. Полученный раствор выпарили, а остаток прокалили до постоянной массы, которая составила  $1,733 \text{ г}$ . Установите формулу алюмината.

2.47. На титрование  $a_1 \text{ г}$  раствора  $H_2O_2$  в кислой среде потребовалось  $b_1 \text{ мл}$   $S$ -молярного раствора  $KMnO_4$ , а после частичного разложения  $H_2O_2$  на титрование  $a_2 \text{ г}$  раствора  $H_2O_2$  потребова-



лось  $b_2$  мл такого же раствора  $KMnO_4$ . Вычислите относительное уменьшение массы раствора  $H_2O_2$  после разложения. (Массой выделившихся паров воды пренебречь.)

- 2.48. Для реакции  $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ ,  $\Delta H = 206$  кДж. Смесь  $CH_4$  и  $O_2$  с относительной плотностью по водороду  $D = 10$  реагирует с водяным паром, при этом образуется  $CO$  и  $H_2$ . Вычислите тепловой эффект этой реакции, используя только  $\Delta H$  первой реакции и  $\Delta H$  реакции образования воды:

$$\Delta H_{H_2O(g)} = -242 \text{ кДж/моль.}$$

- 2.49. Эндотермичность процесса конверсии метана может быть компенсирована за счет теплового эффекта реакции его неполного окисления ( $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$ ). При каком объеме соотношения  $CH_4$  и  $O_2$  тепловой эффект реакции конверсии равен нулю?

- 2.50. Порцию доломита массой 2 г, содержащего некарбонатные примеси, растворили в соляной кислоте. Выделившийся углекислый газ был поглощен 120 г 1%-го раствора  $NaOH$ . Полученный раствор выпарили, а остаток прокалили. При этом выделилось 0,112 мл (н.у.)  $CO_2$ . Вычислите массовую долю  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  в доломите.

- 2.51. Навеску кристаллогидрата бромиды натрия массой  $m_1$  г растворили в воде и прибавили к полученному раствору  $a_1$  мл  $d$ -нормального раствора нитрата серебра. На обратное титрование нитрата серебра понадобилось  $b_1$  мл раствора тиоцианата аммония с неизвестной нормальностью. Во втором случае навеску кристаллогидрата массой  $m_2$  г растворили в воде и к раствору прибавили  $a_2$  мл  $d$ -нормального раствора  $AgNO_3$ . При этом на обратное титрование понадобилось  $b_2$  мл раствора тиоцианата аммония. Вычислите  $\omega(NaBr)$  в образце.

- 2.52. Меланж кислотный, получаемый смешиванием концентрированных серной и азотной кислот, содержит примерно 89%  $HNO_3$  и 7,5%  $H_2SO_4$ . Порцию меланжа массой 10,23 г осторожно смешивают со 100 мл воды, а в полученный раствор медленно при перемешивании добавляют порошок карбоната бария в присутствии метилоранжа до изменения окраски с розовой на оранжевую. Образовавшийся осадок отделили, а раствор охлаждают до  $0^\circ C$ . Какая масса  $Ba(NO_3)_2$  выделится при этом из раствора, если растворимость при  $100^\circ C$  составляет 34 г/л  $H_2O$ , а при  $0^\circ C$  50 г/л  $H_2O$ ?

- 2.53. Аккумуляторный гидроксид лития содержит 53%  $Li_2O$ , 3%  $CO_2$  и 1% примесей солей других металлов, а остальное —  $H_2O$ . Выразите состав в виде формулы  $LiOH \cdot xLi_2CO_3 \cdot yH_2O$ .

- 2.54. При обжиге сульфида двухвалентного металла массой 3,88 г образовался оксид массой 4,26 г. Напишите уравнение реакции обжига сульфида.

- 2.55. Может ли в результате взаимодействия оксида двухвалентного металла (оксид бериллия исключен) с раствором галогеноводородной кислоты образоваться раствор галогенида, в котором массовая доля соли меньше, чем  $\omega(Hg)$  в исходном растворе кислоты?

- 2.56. Смесь безводных  $NaOH$  и  $KOH$  массой 2,083 г растворили в воде в химическом стакане с известной массой. Далее этот раствор нейтрализовали раствором, содержащим смесь азотной и соляной кислот, причем их массовые доли были одинаковыми. После выпаривания воды стакан с сухим остатком опять взвесили и определили, что прибавка в массе составила 3,207 г. Вычислите массовую долю  $KOH$  в исходной смеси.

### Химия элементов

- 2.57. Назовите пять веществ, состоящих не более чем из трех элементов, каждое из которых при нагревании разлагается с выделением кислорода, причем масса выделившегося  $O_2$  составляет примерно 35% массы разложившегося вещества. Какие из этих веществ наиболее пригодны для использования в качестве окислителя ракетного топлива?

- 2.58. Смесь двух безводных нитратов массой 2,917 г прокалили при  $600^\circ C$ . Полученный остаток массой 1,895 г растворили в избытке воды и добавили в раствор несколько капель фенолфталеина. На титрование этого раствора израсходовалось 26 мл 0,5 н. раствора  $H_2SO_4$ . Полученный бесцветный раствор оброботали избытком раствора  $K_2CrO_4$ , при этом образовался белый осадок. Какие нитраты могли входить в исходную смесь?

- 2.59. Учащиеся, анализируя неизвестную соль в школьной лаборатории, приготовили из нее раствор и прибавили к нему порцию 30%-го раствора  $HNO_3$ . При этом образовался белый кристаллический осадок. В раствор после отделения осадка прибавили порцию 10%-го раствора  $NaOH$ . Образовавшийся белый осадок снова отделили, а в полученный раствор, имеющий сильно пеночную реакцию, прибавили порцию раствора  $H_2SO_4$ . В результате опять образовался белый осадок, после отделения

которого к раствору прибавили разбавленный раствор нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой. И в этом случае образовался белый осадок, а полученный раствор имел сильно кислую реакцию. Каков наиболее вероятный состав исходной соли?

2.60. Вещество X, твердое при обычных условиях, растворяется в воде с образованием кислого раствора, окисляющегося при хранении на воздухе. Раствор X также образуется при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой простого вещества Y. В результате обжига X на воздухе образуются два вещества: A и B. При обычных условиях A — жидкость, B — твердое вещество, не растворимое в воде, но легко переводимое в растворимое состояние сплавлением со щелочами. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.61. Можно ли установить, о какой кислоте идет речь, на основании следующих данных:

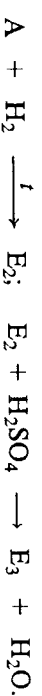
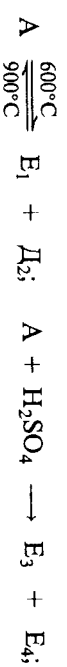
если титровать после разбавления водой 1,815 г 20%-го раствора X 0,5 M раствором NaOH в присутствии фенолфталена, расход щелочи составляет 8,8 мл;

при нагревании раствор X разлагается; массовая доля одного из элементов в растворе X составляет 58,5%?

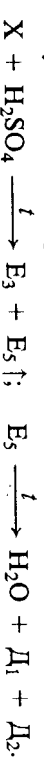
2.62. При растворении металла X в концентрированной соляной кислоте может быть получен окрашенный раствор, после действия на который щелочью выделяется окрашенный осадок A. Если пропустить через весь A кислород, окраска исчезает и образуется не растворимый в воде белый осадок B, который можно перевести в растворимое состояние обработкой концентрированными растворами щелочей. Металл X применяется для изготовления легких и прочных сплавов. При прокаливании B образуется вещество D. Один из промышленных методов получения металла X следующий: смесь вещества D с углем взаимодействует при нагревании с хлором, а полученное вещество восстанавливают до металла магнием. Для получения чистого металла X используется подлинный метод (разложение ноллида). Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.63. Известно, что вещества A и B относятся к оксидам. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций типа  $A + B \rightarrow D$ ;  $D \rightarrow A + B$ .

2.64. В результате прокалывания безводной соли X при определенных условиях образуется твердое вещество A и газ D<sub>1</sub>. В свою очередь, вещество A вступает в следующие реакции:

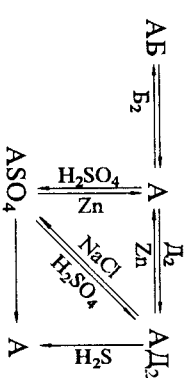


Вещество E<sub>3</sub> растворимо в избытке концентрированной серной кислоты, но не растворимо в разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Соль X вступает в такие превращения:



Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

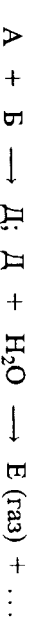
2.65. Расшифруйте схемы превращений:



2.66. Раствор ноллида калия подкислили и разделили на две равные части. Через первую порцию пропустили озонированный кислород, но в остатке газа озон не был обнаружен. Затем оба раствора оттитровали раствором перманганата калия в кислой среде. Разница в израсходованных объемах k-нормального раствора KMnO<sub>4</sub> составила 1/2 мл. Какова объемная доля O<sub>2</sub> в озонированном кислороде, если его исходный объем (пропущенный через раствор KI), составил 1/1 мл (н.у.)?

2.67. Вещество X, выпускаемое химической промышленностью, представляет собой белый с серовато-зеленым оттенком порошок. Применяется для очистки ацетилена, в органическом синтезе, в газовом анализе. Вещество X получают пропуская инертного газа через смесь растворов хлорида натрия и сульфата еще одного элемента. Назовите X. На каких свойствах X основано применение этого вещества?

2.68. Предложите варианты простых веществ A и B, одно из которых является твердым при обычных условиях, а другое — газообразным, вступающих в следующие превращения:



2.69. В результате взаимодействия кислоты  $K_1$  и оксида  $A$  образуются соль  $D_1$  и вода. Безводная соль  $D_1$  используется как сильное водоотнимающее средство для осушки некоторых органических веществ. В результате обменного взаимодействия растворов солей  $D_1$  и  $D_2$  образуются осадок плохо растворимой соли  $D_3$  и раствор соли  $E$ . Соль  $D_2$  может быть получена при нагревании смеси растворов солей  $D_4$  и  $D_5$ . Соли  $D_2$ ,  $D_4$  и  $D_5$  используются в качестве удобрений. Соль  $D_5$  может быть получена взаимодействием по реакции: газ  $G_1$  = кислота  $K_2$ . Кислота  $K_1$  может быть получена взаимодействием соли  $D_3$  и кислоты  $K_2$  при нагревании. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.70. Черный порошок  $X$  разлагается при нагревании с выделением кислорода и образованием металла  $A$ , не растворимого в хлороводородной кислоте и в смеси  $HCl + HNO_3$ , но растворимого в концентрированных серной и азотной кислотах. При растворении  $X$  в серной кислоте и нагревании выделяется кислород, а при охлаждении полученного раствора может быть выделена соль  $D$ , темнеющая при хранении на свету. Раствор  $D$  имеет нейтральную реакцию, но при его хранении pH понижается. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.71. Распифруйте схемы превращений:

$$Ca(AB_n)_m + HCl \rightarrow CaCl_2 + AB_n + 2Cl$$

2.72. Бесцветное кристаллическое вещество  $X$  при нагревании разлагается с образованием бинарных соединений  $A$  и  $B$ , имеющих в своем составе один общий элемент. При нормальных условиях  $A$  — жидкость,  $B$  — твердое вещество. Раствор  $A$  имеет сильнокислую реакцию, а  $B$  — слабощелочную. Раствор  $X$  имеет слабощелочную реакцию. При электролизе расплава  $B$  может быть получен бледноокрашенный газ  $G$ ; тот же газ образуется при электролизе раствора  $B$  в  $A$  при низкой температуре. В первом случае еще одним продуктом электролиза является металл  $A$ , самовоспламеняющийся при внесении в воду и реагирующий (со взрывом) с раствором  $A$ . Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.73. Распифруйте схемы превращений:

$$\text{олеум} + K (\text{кислота}) \rightarrow A (\text{оксид}); \quad A + H_2O \xrightarrow{\text{медленно}} K;$$

$$A \xrightarrow{t} D_1 (\text{газ}) + D_2 (\text{газ}) (\text{со взрывом});$$

$$K (\text{кислота}) + K_2CO_3 \rightarrow E_1 (\text{соль}) + CO_2 + H_2O;$$

$E_1 \xrightarrow{t} D_2 + E_2.$

2.74. Распифруйте схемы превращений:

$$K (\text{кислота}) + B_1 (\text{соль}) \rightarrow B_2 (\text{соль-удобрение}) + \dots; \quad K + B_3 \rightarrow B_2 + \dots; \quad B_4 + B_3 \rightarrow B_5 + \dots$$

Соли  $B_1, B_3, B_4, B_5$  также используются как удобрения.

2.75. Назовите вещества по схемам превращений простых веществ  $D_1, B_1$  и  $B_3$ :

$$A + B \rightarrow D + E \uparrow;$$

$$A + B_1 \rightarrow E + D_2;$$

$$D_1 + B_1 \rightarrow D_2;$$

$$D_1 + B_3 \rightarrow A \uparrow;$$

$$B_1 + B_3 \rightarrow E;$$

$$D_2 + B \rightarrow D + \dots;$$

$$D(p-r) + H_3PO_4 (p-r) \rightarrow D_1 \downarrow + H_2O.$$

2.76. Порошок цинка длительные время нагревали при  $550^\circ C$  в закрытом сосуде, в котором находился гелий, разбавленный воздухом. Полученную смесь веществ растворили в избытке горячей щелочи и получили  $b$  мл смеси газов (н.у.), объем которой уменьшается на  $d\%$  при пропускании через раствор  $H_2SO_4$ . Вычислите исходную массу порошка цинка.

2.77. При взаимодействии в растворе соли магния с неизвестным сульфатом образуется осадок окрашенной соли  $X$ , которая при сильном нагревании разлагается с выделением кислорода и еще двух веществ; одно из них является нелетучим, причем масса нелетучего осадка составляет 24% массы разложившейся соли. Напишите уравнения описанных реакций.

2.78. Приведите примеры бесцветного карбоната и газов  $G_1, G_2, G_3, G_4$ , удовлетворяющих следующим условиям: при пропускании  $G_1$  через взвесь карбоната в воде образуется раствор соли  $A_1$ ; при пропускании  $G_2$  через раствор  $A_1$  образуется осадок  $A_2$ ; при пропускании  $G_3$  через взвесь  $A_2$  образуется раствор соли  $A_3$ ; при пропускании  $G_4$  через раствор  $A_3$  образуется осадок  $A_4$ , частично растворимый в водных растворах кислот.

2.79. Может ли существовать соль, состоящая только из двух элементов, в которой на 1 атом неметалла  $X$  приходится 1 атом неметалла  $Y$ ?

2.80. Приведите примеры кислот одного и того же элемента  $X$  с формулами:  $H_nXO_m$ ;  $H_nXO_{m+1}$ ;  $H_nXO_{m+2}$ ;  $H_nXO_{m+3}$  (для  $m = n$  и  $m < n$ ).

2.81. При взаимодействии растворов солей А и Б образуется осадок умеренно растворимой соли Х фиолетового цвета (раствор А окрашен, Б — бесцветен). При прокаливании безводной соли Б образуются металл Д и смесь газов бурого цвета. Из раствора, образовавшегося после взаимодействия солей А и Б, можно выпелить соль Х<sub>2</sub>. Безводная Х<sub>2</sub> окисливает бесцветное пламя спиртовки в фиолетовый цвет. При нагревании Х<sub>2</sub> разлагается с образованием соли Х<sub>4</sub> и газа Г<sub>1</sub>. При взаимодействии растворов Х<sub>4</sub> и Б возможно образование белого осадка соли Х<sub>5</sub>. При сильном нагревании Х<sub>5</sub> и конденсации продуктов до обычных условий образуются только два вещества — металл Д и газ Г<sub>2</sub>. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

2.82. К раствору хлорида бария прилили раствор соли Х, использующийся в качестве реагента на соли железа. В результате образовался желтый осадок кристаллогидрата, который при осторожном обезвоживании теряет 18,3% массы. Каков состав кристаллогидрата?

2.83. Какие химические реакции будут происходить при пропускании O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> через взвеси карбонатов Са, Мп(II), Fe(II), Zn?

### Разные задачи

2.84. Пять шаров с одинаковой массой облобочек наполнили до одинаковых объемов водородом, углекислым газом, неонном, а также газами А и Б. Оказалось, что после достижения шарами постоянной скорости, шар с водородом поднимается с постоянной скоростью 2 м/с, а шар с углекислым газом опускается со скоростью 3 м/с. Если же связать шары с газами А и Б практически невесомой ниткой, система из этих двух шаров зависает в воздухе. С какой скоростью и в каком направлении (вверх или вниз) будет перемещаться в воздухе шар с неонном в условиях стационарного движения? Назовите возможные варианты газов А и Б, среди которых нет водорода. Принять, что сопротивление воздуха пропорционально квадрату скорости шара.

2.85. Масса колбы с воздухом, закрытой пробкой, составляет 112,350 г. Если ту же колбу наполнить газом А, закрыть и взвесить, то масса составит 111,739 г, а если то же проделать с газом Б, на весах будет показана масса 112,032 г. Назовите возможные варианты газов А и Б.

2.86. Закрытая колба со смесью воздуха и кислорода имеет массу 77,163 г. Если ту же колбу наполнить углекислым газом, ее масса составит 112,032 г, а с газом Х она весит 77,017 г. Назовите Х.

2.87. Не используя данных о растворимости сульфата железа(II), покажите, что при 20°C в результате взаимодействия растворов FeSO<sub>4</sub> и BaCl<sub>2</sub> не может образоваться раствор FeCl<sub>2</sub> с массовой долей соли большей, чем 0,16. Растворимость BaCl<sub>2</sub> при 20°C составляет примерно 360 г/л H<sub>2</sub>O.

2.88. Какие простые вещества получают в промышленности физическими методами?

2.89. Ниже приведены данные по гигроскопичности некоторых веществ (масса паров воды, оставшихся в равновесии с веществом в 1 л воздуха): CuSO<sub>4</sub> — 1,40; CaCl<sub>2</sub> — 1,25; NaOH — 0,8; CaCl<sub>2</sub> (к.ч.) — 0,36; KOH — 0,014; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,005; CaSO<sub>4</sub> (безводн.) — 0,005; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0,004; CaO — 0,003; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,004; Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — 0,0003.

Согласно приведенным данным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должен быть эффективным осушителем, но тем не менее он применяется для этой цели значительно реже других веществ и на практике не является достаточно сильным осушителем. С чем это связано? Какие из приведенных осушителей наиболее пригодны для осушки водорода и аммиака?

2.90. Предложите способ получения (без использования электролиза) химически чистых феррата(VI) бария и хлора, используя в качестве исходных веществ только воду, мел, FeCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>.

2.91. Почему в количественном анализе при выпелении весовой формы одни осадки прокалывают в присутствии воздуха, тогда как для других доступ воздуха нежелателен?

2.92. Предложите способ получения (без использования электролиза) хлората калия, хлорной кислоты и оксида хлора(VII) из следующих веществ: Ca(OH)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, KNO<sub>3</sub>, KCl.

2.93. Приведите примеры различных по существу случаев окислительно-восстановительного взаимодействия солей с водой?

2.94. В равновесной системе N<sub>2</sub>+I<sub>2</sub> ⇌ 2HI при температуре Т константа равновесия составляет К<sub>1</sub>, а равновесные молярные концентрации C(H<sub>2</sub>) — C(I<sub>2</sub>) = C<sub>0</sub>. Систему за время τ сжигают до объема, составляющего 90% исходного, с одновременным

- изменением температуры до  $T_2$ . В полученной системе  $C_2(H_2) = C_0$ . Вычислите среднюю скорость реакции за время  $t$  и константу равновесия  $K_2$  для температуры  $T_2$ .
- 2.95. Почему плотность водных растворов  $NaOH$  и  $NaCl$  больше, чем растворов  $KOH$  и  $KCl$ , несмотря на то, что  $\rho(KOH) > \rho(NaOH)$ ,  $\rho(KCl) > \rho(NaCl)$ ?
- 2.96. Молярная концентрация неконцентрированных растворов  $NaOH$  может быть вычислена по приближенной формуле:  $C = 25K/(100 - K)$ , справедливой для  $K$  (%) растворов  $NaOH$  при  $K < 10 - 15$ . Обоснуйте данную формулу и объясните, почему она непригодна для растворов  $KOH$ .
- 2.97. При электролизе соли  $X$  в растворе протекает реакция:  

$$X \xrightarrow{+} X_2(\text{соль}) + H_2$$
Соль может реагировать с водой в присутствии катализатора: в результате этой реакции образуются соль  $X_3$ , кислород и серная кислота. Массовая доля кислорода в  $X_2$  составляет 47,4%. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций. (При нагревании  $X$  и  $X_2$  образуется общий продукт — соль  $X_4$ .)
- 2.98. К какому классу веществ может относиться соединение  $ABDO_4$ ?
- 2.99. Приведите примеры веществ  $A$  и  $B$ , среди которых нет галогенов и халькогенов, вступающих в окислительно-восстановительную реакцию типа  $A + B \rightarrow D$  (соль).
- 2.100. Раствор сульфата натрия ( $\omega(\text{соли}) = 10\%$ ) и 20%-й раствор неизвестного сульфата смешивают в массовом отношении 1 : 2. К полученному раствору массой 10 г прилили избыток раствора нитрата бария. Образовавшийся осадок отделили, просушили и взвесили. Его масса составила 3,1326 г. Установите неизвестный сульфат.
- 2.101. Используйте диагональную схему (квадрат Пирсона) и табличные данные, рассчитайте, какой объем соляной кислоты с плотностью 1,174 г/мл и воды потребуются для приготовления 100 г раствора  $HCl$  с плотностью 1,103 г/мл. Оцените погрешность, возникающую в данном случае при использовании квадрата Пирсона.
- 2.102. В растворе хлорной кислоты 33,7% постепенно растворили порцию оксида неизвестного металла. Образовался оксидный слабощелочный раствор с массой 1,132 г, где  $m_0$  — масса исходного раствора  $HClO_4$ . Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида с  $HClO_4$ .

- 2.103. Почему в кислой среде  $Cl^{1-}$  восстанавливает  $MnO_4^-$ , а в нейтральной и щелочной  $Cl_2^0$  окисляет манганаты до перманганатов? Объясните также, почему в кислой среде соединения  $Cr(VI)$  окисляют  $V^{4+}$  до  $V^{5+}$ , а в щелочной среде  $V_2^0$  окисляет  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{+6}$ ?
- 2.104. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя бинарными соединениями, в результате которой все четыре элемента меняют свои степени окисления.
- 2.105. Из сплава с металлом  $X$  приготовили две одинаковые навески. Первую сожгли в кислороде и в результате получили смесь оксидов массой 4,20 г. Вторую навеску растворили в избытке крепкого раствора  $KOH$ ; объем выделившегося водорода после просушивания составил 3,36 л (н.у.). Вычислите массовые доли металлов в сплаве, назовите  $X$ .
- 2.106. В результате прокалывания при 650°C нитрата двухвалентного металла массой 2,356 г выделился газ  $G$  и образовался твердый остаток массой 1,145 г. Какой нитрат прокалывали? Напишите уравнение реакции разложения.
- 2.107. Порошок металла растворили в горячей соляной кислоте. Затем через полученный раствор пропустили кислород. В результате масса раствора увеличилась на 0,154 г, где  $m_0$  — масса растворенного в кислоте металла. Какой металл растворили в  $HCl$ ?
- 2.108. Напишите в явном виде реакции (1)–(7), если известно, что среди веществ  $X_2$ ,  $H_2$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  при обычных условиях нет твердых:
- $$X_2 + Y_2 = 2XY; \quad (1)$$
- $$X_2 + B_2 = 2BX; \quad (2)$$
- $$Y_2 + B_2 = 2YB; \quad (3)$$
- $$XY + B_2 = XB + YB; \quad (4)$$
- $$XY + H_2O = HX + HOY; \quad (5)$$
- $$2XB + A_2 = X_2 + 2AB; \quad (6)$$
- $$3A_2 + X_2 = 2XA_3. \quad (7)$$
- 2.109. Смесь трех средних карбонатов массой 3,30 г подвергли сильному прокаливанию. Образовался твердый остаток массой 1,26 г, на который действовали избытком разбавленного раствора серной кислоты. Нерастворившаяся часть после отлеживания фильтрованием и просушивания представляла собой порошок металла массой 0,7824 г, который может быть

переведен в растворимое состояние обработкой горячей серной или азотной кислотой. К фильтрату после действия разбавленного раствора  $H_2SO_4$  прибавили избыток раствора фторида калия. Образовавшийся осадок массой 0,8217 г отделили, просушили и взвесили. Установите качественный и количественный состав исходной смеси.

**2.110.** В интенсивно окрашенный раствор хлорида металла X внесли пластинку из металла Y. В результате реакции на пластинке выделился металл X, раствор обесцветился, а после просушивания пластинки с выделившимся металлом оказалось, что ее масса изменилась лишь незначительно по сравнению с первоначальной. Если к порции исходного хлорида прилить раствор нитрата серебра, образуется осадок, а раствор изменит свою окраску. Если же к раствору хлорида X прилить раствор едкого натра, образуется окрашенный осадок, разлагающийся при нагревании с образованием черного вещества A, краснеющего при сильном прокаливании. О каких веществах идет речь? Напишите уравнения всех реакций.

**2.111.** Единственным продуктом взаимодействия вещества A массой 2,713 г и раствора B массой 6,872 г с  $\omega(B) + 47,5\%$  является кристаллическое вещество В массой 9,585 г. При сильном прокаливании В образуются вещество A массой 2,713 г, вода и смесь двух газов, причем масса воды составляет 4,2 г. Установите формулу B, обоснуйте однозначность решения. (A — не растворимое в воде вещество.)

**2.112.** Простое вещество A реагирует со щелочами с выделением газа Г, а с концентрированной азотной кислотой — с выделением газа Г<sub>2</sub>. Простое вещество B может реагировать со щелочами без выделения газообразных продуктов, а при взаимодействии с  $HNO_3$  также может давать газ Г<sub>2</sub>. Вещества A и B твердые при обычных условиях, имеют интенсивную окраску. В результате взаимодействия A и B образуется вещество В, при обработке которого водой выделяется газ Г<sub>3</sub>, очень хорошо растворимый в воде. В результате сжигания в кислороде Г<sub>3</sub> одним из продуктов реакции является B. Плотность Г<sub>3</sub> по Г<sub>1</sub> составляет  $\approx 3,8$ . Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

**2.113.** Растворимая соль X, встречающаяся в природе в виде минерала, была обработана избытком раствора едкого натра. Образовавшуюся взвесь белого вещества отфильтровали, а в бесцветный фильтрат добавили цинковую пыль и прокипятили раствор. Выделившаяся смесь газов частично

поглощалась раствором соляной кислоты. Образовавшийся после кипячения раствор был нейтрализован кислотой В до прекращения выделения белого осадка. Затем осадок отделили, а образовавшийся раствор выпарили. В сухом остатке после выпаривания оказалась смесь нитрата натрия и небольшого количества X. Какова формула X?

**2.114.** Простые твердые вещества A и B могут реагировать при высокой температуре с образованием вещества В, жидкого при обычных условиях. Сжигание В в кислороде дает смесь газов Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> в объемном соотношении 1 : 2. Эта смесь поглощается щелочами, но при действии кислот вновь выделяется из раствора. Газ Г<sub>1</sub> может при нагревании реагировать с веществом B и при этом образуется газ Г<sub>3</sub>, который в свою очередь может реагировать при нагревании с твердыми щелочами. Газ Г<sub>3</sub> также реагирует с веществом A, в результате чего образуется газ Г<sub>4</sub>, постепенно гидролизующийся водой с образованием раствора газов Г<sub>5</sub> и Г<sub>1</sub>. В свою очередь при взаимодействии растворов Г<sub>2</sub> и Г<sub>5</sub> образуется вещество A. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

**2.115.** Бесцветное кристаллическое вещество A дымит на воздухе. Оно реагирует с водой, концентрированной соляной кислотой, бромоводородной кислотой, раствором едкого натра. При взаимодействии с раствором HCl наблюдается выделение газа с едким запахом, при взаимодействии с  $NH_3$  выделяется смесь паров брома,  $NH_3$  и еще одного газа, которая после отделения брома имеет относительную плотность по водороду  $D(H_2) < 40$ . В остальных случаях выделение газов не наблюдается, но все описанные реакции протекают очень бурно (возможен взрывной вариант процесса). Установите формулу A, напишите уравнения реакций.

**2.116.** В результате сжигания металла A в кислороде образуется диоксид этого металла — вещество В. Навеску В массой 2,12 г подвергли «тапению» водой. На нейтрализацию полученной смеси в присутствии метилоранжа потребовалось 24,6 г 10%-го раствора азотной кислоты, при этом образовался бесцветный раствор. Вещество A может реагировать при высокой температуре с простым газообразным веществом Г<sub>1</sub>, при этом образуется черное вещество. При взаимодействии 1,325 г этого вещества с водой при нагревании выделилось 0,194 л газа Г<sub>2</sub> (н.у.). Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

- 2.117. В результате взаимодействия при нагревании простых веществ А и В, взятых в массовом соотношении 1 : 1,78, образуется вещество В<sub>1</sub>. При обработке В<sub>1</sub> водой выделяется газ Г<sub>1</sub> и образуется не растворимое в воде вещество В<sub>2</sub>. Тот же газ выделяется и при растворении В<sub>1</sub> в соляной кислоте, но в этом случае образование осадка не наблюдается. При растворении В<sub>1</sub> в избытке раствора КОН или NaOH образуется бесцветный раствор, но газ и осадок не образуются. При прокаливании В<sub>2</sub> образуется то же вещество, что и при обжиге В<sub>1</sub> в кислороде. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.
- 2.118. Вещество А представляет собой кристаллогидрат некой соли. При нагревании до 200°С оно безвозжигается и теряет 29,6% своей массы. При дальнейшем нагревании безводной соли Х до 400°С наблюдается разложение Х с выделением газа Г<sub>1</sub> и образованием соли В, причем масса В составляет 54,9% массы А. При сильном прокаливании соли В выделяется газ Г<sub>2</sub> и образуется вещество В; масса В составляет 30,8% массы исходного кристаллогидрата. Известно, что вещество В бурно реагирует с водой, а газ Г<sub>2</sub> является продуктом сгорания Г<sub>1</sub>. Назовите формулу вещества А.
- 2.119. Пластинку из металла А поместили в раствор неизвестного хлорида (масса раствора 10 г, массовая доля соли 10%). После окончания реакции масса пластинки уменьшилась на 0,172 г и образовался раствор хлорида металла А с массовой долей соли 11,52%. В этом хлориде металл А двухвалентен. Напишите уравнение описанной реакции.
- 2.120. К раствору нитрата двухвалентного металла прилили раствор сульфата аммония до прекращения выделения осадка. Осадок отделили. Оказалось, что полученный раствор имел массу, равную массе исходного раствора нитрата. Вычислите массу осадка.
- 2.121. К раствору гидросульфата натрия прилили небольшими порциями раствор гидрокарбоната натрия. При этом масса осадка ионов натрия в растворе оставалась неизменной. Выразите массовую долю соли в первом растворе через массовую долю соли во втором.
- 2.122. Может ли продолжиться нейтрализация безводной кислоты Х раствором 34,3%-го гидроксида натрия бычь кристаллогидрат средней соли, в которой на 1 моль соли приходится 10 моль Н<sub>2</sub>O? Предполагается, что вся вода — как из раствора NaOH, так и образовавшаяся в ходе реакции — вошла в

кристаллогидрат.)

- 2.123. В стакан поместили по 1 г карбоната бария, гидроксида натрия, мелкого купороса. Затем в стакан налили воду, прилили 5 г 10%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и тщательно перемешали содержимое. Осадок отделили, а оставшийся раствор выпарили и прокалили остаток до прекращения выделения паров воды. Какие вещества будут находиться в смеси после прокаливания? Вычислите массовые доли этих веществ.
- 2.124. Как изменяется при хранении на воздухе pH растворов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и FeSO<sub>4</sub>?
- 2.125. В толстостенный металлический сосуд, изготовленный из коррозионноустойчивого сплава с внутренним объемом 1 л, налили 12,7 г раствора 29%-ной HCl при T = 20°С. Затем сосуд герметически закрыли и нагрели до 600°С. Вычислите парциальное давление хлора в образовавшейся смеси, если константа равновесия при 600°С для реакции O<sub>2</sub> + 4HCl ⇌ 2H<sub>2</sub>O + 2Cl<sub>2</sub> равна единице. (Концентрации всех веществ выражены в моль/л.)
- 2.126. Навеску кальцинированной соды массой 2,12 г растворили в воде и к полученному раствору прилили 10 мл раствора серной кислоты. Затем раствор выпарили и остаток прокалили до постоянной массы (2,57 г). Можно ли на основании этих данных оценить молярную концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в исходном растворе?
- 2.127. Какие массы 5%-го раствора NaHSO<sub>4</sub> и 10%-го раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> требуются для получения 700 г раствора, в котором массовая доля ионов натрия составляет 2,41%?

### Решения задач главы 2

2.1. В большинстве случаев для чистых (моноизотопных) элементов атомные массы известны достаточно точно, за исключением немногих редких и рассеянных элементов. Отсюда высокая точность значений *A*, для фтора, фосфора и других чистых элементов. С другой стороны, для радиоактивных элементов в ПС приводятся массовые числа наиболее устойчивых изотопов. В остальных случаях причины различной точности определения атомных масс следующие.

Вариации изотопного состава ряда элементов в веществах различного происхождения; простейший пример — водород. Даже образцы воды, взятые в различных районах земного шара, отличаются в определенных пределах по содержанию дейтерия, что



Дает неидентичные значения  $A_4(\text{H})$ :

аномальный изотопный состав образцов отдельных элементов.

На гипотетической планете атомные массы чистых элементов будут такими же (при одинаковой точности измерений и при условии, что элемент также относится к моноизотопным). Атомные массы нестабильных радиоактивных элементов будут совпадать лишь тогда, когда в обоих случаях известны наиболее стабильные изотопы. Для остальних элементов может наблюдаться расхождение в значениях  $A_4$ , из-за различного изотопного состава. Кроме того, могут различаться атомные массы элементов, содержащих примеси радиоактивных изотопов, так как даже в пределах одной планеты атомные массы некоторых элементов не могут оставаться строго постоянными в течение длительного промежутка времени.

2.2. Вычислим число атомов в каждом из кубиков:

$$x_1 = \rho(\text{Au}) \cdot l^3 \cdot N_A / M(\text{Au});$$

$$x_2 = \rho(\text{Al}) \cdot l^3 \cdot N_A / M(\text{Al});$$

$$x_2 = \frac{M(\text{Au}) \cdot \rho(\text{Al})}{M(\text{Al}) \cdot \rho(\text{Au})} = \frac{197 \cdot 2,7}{19,3 \cdot 2,7} = 1,02.$$

$$x_1 = \frac{\rho(\text{Au}) \cdot M(\text{Al})}{\rho(\text{Al}) \cdot M(\text{Au})} = \frac{19,3 \cdot 2,7}{197 \cdot 2,7} = 1,02.$$

Получилось, что кубики содержат почти одинаковое число атомов. Различие в молярных массах золота и алюминия компенсируется таким же относительным различием плотностей, и молярные объемы золота и алюминия оказались близкими между собой.

2.3. Задача сводится к установлению металлов с наименьшим и наибольшим молярным объемом при обычных условиях. Казалось бы, для этого надо перебрать все металлы, используя табличные значения их плотностей и атомных масс, т. е. аналогично решению задачи 2.2 найти металлы с наибольшим и наименьшим значением  $\rho/M$ . Однако в этом нет необходимости.

Действительно, наибольшим число атомов будет, если в порции металла они будут находиться как можно ближе друг к другу (координационное число будет сказываться в меньшей степени). Очевидно, искомый металл, содержащий в порции наибольшее возможное число атомов, должен удовлетворять следующим условиям: число электронных оболочек его атомов должно быть как можно меньшим, а взаимодействие между атомами как можно большим. Этим условиям удовлетворяет бериллий. И хотя на внешнем уровне атомов лития находится только один электрон, силы взаимодействия между атомами лития меньше, чем между атомами бериллия. Рассуждая аналогично, приходим к выводу: для того, чтобы в порции металла было минимально возможное число

атомов, радиус атомов металла должен быть как можно большим, а число электронов на внешнем уровне — как можно меньшим. Таким условиям удовлетворяет цезий — щелочной металл с наибольшим возможным значением атомной массы ( $Ft$  радиоактивен). Вычислим  $e_m$  по аналогии с задачей 2.2:

$$x_1(\text{Be}) = (1,85 \cdot 6,02/9) \cdot 10^{23} = 1,24 \cdot 10^{23};$$

$$x_2(\text{Cs}) = (1,9 \cdot 6,02/133) \cdot 10^{23} = 0,086 \cdot 10^{23}.$$

2.4. Наибольшее число соединений образует не углерод, а водород, так как он, во-первых, входит в подавляющее большинство органических соединений и, во-вторых, в практически неограниченную по числу соединений группу кремния. Кроме того, число известных водородных соединений элементов и их производных превышает число аналогичных соединений углерода (карбидов и т. д.). Достаточно вспомнить группу боранов и их производных.

2.5. Веществам переменного состава свойственны металлургические фазы в связи с тем, что металлургическая связь не обладает из-за делегализации валентных электронов свойствами направленности и насыщаемости. Обычно это интерметаллические соединения, фазы внедрения. В противоположность этому, вещества с молекулярной решеткой всегда относятся к дальтонидам, если не учитывать вариации изотопного состава (см. задачу 2.1). Вещества с ионной решеткой также чаще всего относятся к дальтонидам, несмотря на направленность и насыщенность ионной связи. Здесь сказывается условие электронейтральности кристалла, а также то, что каждый ион в узлах решетки окружен определенным числом ионов противоположного знака. По этим причинам возможны лишь незначительные отклонения состава, но, с другой стороны, в решетке возможно замещение одних ионов другими, из-за чего, например, многие минералы имеют нестойкий состав.

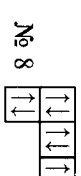
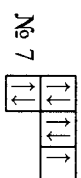
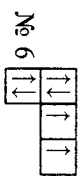
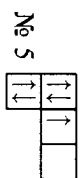
2.6. Периодически изменяются следующие свойства элементов: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, строение электронных оболочек, радиусы атомов и ионов, валентность и степень окисления.

Свойства простых веществ относятся не к виду атомов, а к их совокупности. Из этих свойств периодически изменяются следующие: температура плавления и кипения, энтропия, энтропия ионизации, молярные объемы, магнитная восприимчивость, стандартные электроны потенциалы, энергия двухатомных молекул, коэффициенты сжимаемости и расширения.

2.7. I период: № 1  № 2



II период:  $n = 2, l = 0$  — два s-элемента;  
 $n = 2, l = 1, m = 0, 1$



Первый период состоял бы из двух элементов, второй — из шести, третий — из шести или двенадцати. Наибольшую электроотрицательность имел бы элемент № 7, а элемент № 8 являлся бы благородным газом, если только  $T \gg 0$  К. Этот элемент вообще не образовывал бы соединений или образовывал неустойчивые соединения с элементом № 7 и, вероятно, с № 6, если допустить, что возможен переход валентных электронов на подуровень 3s.

**2.8** В ряду  $KI - KBr - KCl - KF$  температура плавления солей повышается, так как энергия ионной решетки тем больше, чем меньше межъядерное расстояние, причем одновременно при переходе от иодида к фториду степень ионности возрастает. Такой ход изменения температур плавления наблюдается для типичных ионных соединений одного и того же металла, но если сравнивать ионные галогениды разных металлов, то более высокая  $T_{(пл)}$  не обязательно у соединения с меньшим межъядерным расстоянием, например,  $T_{(пл)}(KI) > T_{(пл)}(NaI)$ . Из галогенидов цинка только  $ZnI_2$  имеет ионную решетку и является самым тугоплавким соединением. Остальные же соли имеют молекулярные решетки, и среди них наибольшую температуру плавления имеет соединение с большей молекулярной массой.

Аналогично из галогенидов алюминия наибольшую температуру плавления имеет  $AlF_3$  — типичное ионное соединение. При плавлении  $AlCl_3$  ионная решетка изменяется на молекулярную ( $Al_2Cl_6$ );  $AlBr_3$  и  $AlI_3$  имеют молекулярные решетки, поэтому  $T_4 > T_3$ .

**2.9.** По условию  $\omega(X) = 97,77\%$ . Найдем отношение массовой доли  $X$  к массовой доле  $Y$  в соединении. Это отношение должно быть равным отношению молярных масс эквивалентов (эквивалентных масс)  $Y$  и  $X$ . Тогда  $\omega(Y) = 43,8$ . Ясно, что значение  $\omega(X)$  очень мало, так как иначе не может быть получено реальное значение  $\omega(Y)$ .

Если  $X$  — водород,  $\omega(Y) = 43,8$ . В водородном соединении элемент может быть не более чем четырехвалентным. Эквивалентная и молярная массы  $Y$  связаны соотношением  $M(Y) = Z \cdot \omega(Y)$ , где  $Z$  — валентность. При  $Z + 2M(Y) = 88$  (St). Итак, первое соединение  $SiH_2$ . Если  $\omega(X) = 4,5$  (Be),  $\omega(Y) = 197$ , но золото не образует соединений с бериллием. Аналогично можно исключить бор и углерод. Например, при  $\omega(X) = 3$  (C),  $\omega(Y) = 131$  (XU), однако

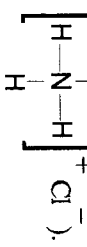
ксенон не образует соединений с углеродом. При  $\omega(X) = 14/3$  (N),  $\omega(Y) = 204,4$ . Это значение эквивалентной массы соответствует таллию. Следовательно, второе соединение —  $Tl_3N$ . Если же  $\omega(X) > 5$ , получается нереальное значение  $\omega(Y)$ .

**2.10.** Массовая доля элемента  $A$  в соединении обратно пропорциональна сумме молярных масс эквивалентов  $A$  и  $X$ :  $\omega(A) = \frac{z(A)}{\omega(A) + \omega(X)}$ . Тогда, обозначив  $\omega(X_1)$ ,  $\omega(X_2)$ ,  $\omega(X_3)$  через  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , а  $\omega(A)$  через  $z$ , можно записать:

$$\frac{(x_1 + z)}{(x_3 + z)} = 4,8367; \quad x_1 = 3,837z + 4,837x_3.$$

Элемент  $A$  не может быть литием, так как в этом случае  $x_3$  — хлор или сера, но тогда не получим реального значения  $x_1$ . Если  $x_3 > 30$ , то  $x_1 > 127$ , а это число является максимально возможным значением эквивалентной массы неметалла (ястат как радиоактивный элемент можно из рассмотрения исключить). Значит,  $A$  — это натрий. В этом случае  $x_1 = 88,25 + 4,837 \cdot x_3$ . Условно удовлетворять только под:  $\omega(I) = 127$ . Подставив в формулу значение  $x_1 = 126,9$ , получим  $x_3 = 8$  (кислород). Неметалл  $X_2$  может быть однозначно установлен из соотношения:  $\frac{(23 + 127)}{(23 + x_2)} = 1,45$ ;  $x_2 = 80$  (Br). Итак, искомые соединения:  $NaI$ ,  $NaBr$ ,  $Na_2O$ .

**2.11.** В кристаллической решетке  $NaCl$  каждый ион  $Na^+$  окружен 6 ионами  $Cl^-$ , и для ионов  $Cl^-$  координационное число также равно 6, т. е. при обычных условиях молекулы  $NaCl$  не существует и структурная формула  $Na-Cl$  лишена смысла. Точно так же лишены смысла структурные формулы  $CaBr_2$  и  $MgF_2$  — типичных ионных соединений. Оксид кремния(IV) имеет атомную решетку, и графическая формула  $O=Si=O$  не отражает его строения. Оксид фосфора(V) существует при обычных условиях в виде молекул  $P_4O_{10}$ , а не  $P_2O_5$ .  $NH_4Cl$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  также не могут быть описаны обычными структурными формулами, поскольку относятся к комплексным соединениям (строение  $NH_4Cl$  иногда условно описывают так:



Гидроксид аммония вообще не существует как индивидуальное соединение. Что касается  $H_2CO_3$  и  $H_2SO_3$ , то хотя это и малоустойчивые, но реально существующие соединения, поэтому для них структурные формулы имеют смысл, так как отражают истинное

строение вещества:



**2.12.** Задача может быть решена несколькими способами. В структуре льда каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя такими же молекулами, причем каждый атом водорода и каждая неподеленная пара электронов атомов кислорода вовлечены в образование водородных связей. В свою очередь каждая из этих четырех молекул воды является центром тетраэдра. Отсюда следует, что объем  $\text{H}_2\text{O}$  (тв.), взятой количеством вещества 1 моль, составляет  $3N_A \cdot V_1$ , где  $V_1$  — объем тетраэдра, для которого радиус описанной сферы составляет  $2r$  ( $r$  — средний радиус молекулы воды).

Объем одного тетраэдра составляет:

$$V_1 = m_m(\text{H}_2\text{O}) / (\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3N_A) = 18 / (0,91 \cdot 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) = 410,95 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

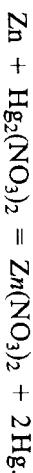
Объем тетраэдра связан с радиусом описанной сферы соотношением  $V = 0,513(2r)^3$ , откуда  $r = 1,38 \cdot 10^{-10}$  м. Данный способ вполне применим для старшекласника, освоившего курс стереометрии, но является громоздким. Можно также применить другой способ, исходя из того, что структура льда аналогична структуре амьорптного, если заменить атомы пинка и серы на молекулы воды и отсюда вычислить параметры решетки. Еще более прост способ решения, при котором нужно условно принять молекулы воды за шары. Из геометрических соображений следует, что при тетраэдрической упаковке шаров на их собственный объем приходится 34%. Всего объема. Поскольку 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (тв.) занимает объем  $19,6 \text{ см}^3$ , то на собственный объем молекул воды приходится  $6,664 \text{ см}^3$ , а на одну молекулу  $6,664 / N_A \text{ см}^3$ .  $V_1 = 4r^3/3$ ,  $r = 1,38 \cdot 10^{-10}$  м. Сравним теперь полученное значение с грубой оценкой  $r$ , предположив, что лед имеет простую кубическую решетку. В этом случае одна молекула воды будет заключена в кубе объемом

$$19,6 / N_A \text{ см}^3 = 3,256 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 = (2r)^3; r = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

(Погрешность  $\sim 14\%$ .)

**2.13.** Если масса раствора нитрата А составляет 100г, то в нем содержится 5г соли и 95г воды. Вычисляем массу образовавшегося нитрата В:  $m/(m+95) = 0,0186$ ;  $m = 1,8$ г. Из закона эквивалентов следует, что отношение масс исходного и образовавшегося нитра-

тов равно отношению эквивалентных масс этих солей. В свою очередь эквивалентная масса средней соли равна сумме эквивалентных масс катиона и аниона.  $\mathcal{E}(\text{NO}_3) = 62$  г/моль, тогда  $\mathcal{E}(\text{A}) + 62 / (\mathcal{E}(\text{B}) + 62) = 5/1,8$ ,  $\mathcal{E}(\text{A}) = 2,78(\text{B}) + 110$ .  $\mathcal{E}(\text{A})$  — величина порядка 150 или больше, так как наименьшее значение  $\mathcal{E}(\text{B}) \sim 10$ . Следовательно, нитратом А может быть только нитрат  $\text{Hg}^{2+}$  или  $\text{Te}^{4+}$  (нитрат  $\text{Au}^1$  не существует). Если  $\mathcal{E}(\text{A}) = 201$ , то  $\mathcal{E}(\text{B}) = 32,7$ , что соответствует цинку. Талино реальное значение  $\mathcal{E}(\text{B})$  не соответствует. Отсюда получаем уравнение реакции:



**2.14.** Найдем среднее значение эквивалентной массы металлов в сплаве. Исходя из значения эквивалентного объема кислорода  $4,255 \frac{2,24}{x} = \frac{2,24}{5}$ ;  $x = 5,6$  л/моль, можно составить пропорцию:

$$= 10,6 \text{ г/моль.}$$

Необходимо найти два металла с такими значениями эквивалентных масс, чтобы значение 10,6 оказалось между ними. Первое решение очевидно: Mg—Al (12 и 9 г/моль). Найдем количественный состав сплава, приняв, что массовая доля  $\omega$  магния в нем составляет:

$$12\omega + 9(1 - \omega) = 10,6; \omega = 0,53.$$

Чтобы найти второе решение, следует вспомнить, что K, Rb и Cs образуют при сжигании в кислороде супероксиды (надпероксиды)  $\text{ЭO}_2$ . Если условно считать, что эквивалентный объем кислорода — величина постоянная, металлы в таких соединениях формально четырехвалентны ( $\mathcal{E}(\text{K}) = M/4$ ). Тогда вторым возможным решением будет пара K—Ca. Массовые доли K и Ca можно вычислить аналогично первому решению.

**2.15.** Обозначим через  $z$  сумму молярных масс А и В и выразим ее через  $n$ :  $16n/(z+16n) = 0,1326$ . Легко показать, что искомым соединением не существуют для  $n = 1$  и  $n = 2$ ; например, при  $n = 2$   $z = 209,4$  и соединение содержит элементы VI ряда ПС. По значенням атомных масс подходят Rh и Pd, но они не образуют соединения  $\text{RhPdO}_2$ . Для элементов IX ряда вообще не может быть соединения  $\text{ABO}_4$ . Следовательно,  $n = 3$  и  $z = 314$ . Элементы А и В должны находиться в VIII ряду ПС. На три атома кислорода в соединении  $\text{ABO}_3$  приходится суммарная степень окисления  $-6$ , значит, для этих элементов возможны следующие наборы степеней окисления:  $(+1, +5)$ ;  $(+2, +4)$ ;  $(+3, +3)$ . Значит, искомым соединением является  $\text{SrTaO}_3$  (в  $\text{BaWO}_3$  не подходит сумма атомных масс В и W).

**2.16.** Может, если атомы неметалла находятся в разном

валентном состоянии. Классическим примером является озон, молекулы которого полярны:



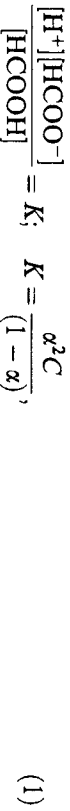
На центральном атоме кислорода в молекуле  $O_3$  имеется положительный заряд, на крайних — отрицательные заряды. (Формально озон можно рассматривать как производное  $O^{+4}$ .)

2.17. В отличие от лантаноидов в атомах актиноидов разница энергии подуровней  $5f$  и  $6d$  весьма незначительна, поэтому для первых членов семейства актиноидов электроны с подуровня  $5f$  легко промотрируются на подуровень  $6d$ , в связи с чем первые члены ряда актиноидов выступают как  $d$ -элементы, а не  $f$ -элементы. Степень окисления в соединениях по ряду  $Ac-Pu$  возрастает от +4 до +7, однако далее из-за возрастания заряда ядра электронная конфигурация стабилизируется, и переход электронов с подуровня  $5f$  на  $6d$  требует большой затраты энергии. Поэтому, начиная с калифорния, актиноиды проявляют практически только одну степень окисления (+3) и имеют сходство свойств со свойствами актиния. Таким образом, все актиноиды нельзя строго отнести к  $f$ -элементам, а сам термин актиноиды не совсем корректен, поскольку фактически актиноидами являются только элементы подсемейства берклия (№№ 97—103).

2.18. Наибольшее значение — 204 г/моль получается от взаимодействия галлия с кислородом при высокой температуре; наименьшее — 3 г/моль — от взаимодействия углерода с кислородом.

2.19. Максимальная относительная погрешность будет для оксида магния:  $x = \frac{40,3 - 40}{40,3} (0,8\%)$ . В остальных случаях, за исключением  $Li_2O$  и  $V_2O_5$ , погрешности будут крайне незначительными.

2.20. Рассмотрим равновесие в растворе  $HCOOH$ :



где  $K$  — константа диссоциации  $HCOOH$  при данной температуре;  $\alpha$  — степень диссоциации;  $C$  — общая молярная концентрация кислоты в растворе;  $[H^+]$ ,  $[HCOO^-]$  и  $[HCOOH]$  — равновесные молярные концентрации  $H^+$ ,  $HCOO^-$  и  $HCOOH$ .

Вычисляем величину  $\alpha$  из (1):

$$\alpha = -\frac{K}{2C} + \sqrt{\left(\frac{K^2}{4C^2} + \frac{K}{C}\right)} \approx -\frac{K}{2C} + \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (2)$$

По формуле (1) вычисляем значение  $K$ , а затем по (2)  $\alpha$  для  $C = 0,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K = 6 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,5$ :

а)  $n(HCOOH) = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;

$N_1(HCOOH) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{17}$ ;

б) пусть  $[HCOO^-] = x$ , тогда  $[HCOOH] = (0,5 \cdot 10^{-3} - x)$ ;  $[H^+] = C_0(HCl) + x = 0,5 \cdot 10^{-3} + x$ ; подставим полученные выражения в уравнение константы диссоциации кислоты:

$$K = \frac{x(0,5 \cdot 10^{-3} + x)}{(0,5 \cdot 10^{-3} - x)}; \quad x = 0,2 \cdot 10^{-3};$$

$$[HCOOH] = 0,3 \cdot 10^{-3}; \quad N_2(HCOOH) = \frac{3N_1(HCOOH)}{5} = 0,9 \cdot 10^{17};$$

в) В результате образуется раствор формата калия:

$$C(HCOOK) = 0,5 \cdot 10^{-3} \approx [HCOO^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14};$$

$$\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]^2} = K;$$

$$[HCOOH] = 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-4}}} = 9,13 \cdot 10^{-8}; \quad N_3(HCOOH) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} [HCOOH] = 5,5 \cdot 10^{13}.$$

Недостаточность формулировки условия задачи состоит в том, что в нем не указано значение ионного произведения воды для данной температуры. Значение  $K_w$  резко возрастает при повышении температуры и составляет  $10^{-12}$  при  $100^\circ C$ .

2.21. Запишем уравнение для константы диссоциации кислоты

$$HX: K = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}. \quad \text{Для сильной кислоты } [H^+] = [X^-] \approx C, \text{ где } C \text{ —}$$

общая молярная концентрация кислоты в растворе  $[HX] = \frac{C_2}{C} = 1 - \frac{C}{K}$ . Для такой сильной кислоты, как, например,  $HCl$  ( $K = 10^{11}$ ),

степень диссоциации в  $0,01 M$  растворе составляет  $(1 - 10^{-13})$ , т. е. раствор содержит одну молекулу  $HCl$ , находящуюся в недиссоциированном состоянии, на триллион диссоциированных молекул  $HCl$ .

2.22. Рассмотрим равновесия в растворах кислот:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = K_1; \quad \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^-]}{[\text{HY}]} = K_2,$$

где  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{X}^-]$ ,  $[\text{Y}^-]$ ,  $[\text{HX}]$ ,  $[\text{HY}]$  — равновесные молярные концентрации соответствующих ионов и молекул в растворе.  $[\text{H}^+]$  представляет собой суммарную концентрацию ионов  $\text{H}^+$ , образующихся при диссоциации  $\text{HX}$  и  $\text{HY}$ . Если обозначить  $[\text{H}^+]$  через  $x$ , а  $[\text{X}^-]$  через  $y$ , то  $[\text{Y}^-] = x - y$ , поскольку  $[\text{H}^+] = [\text{X}^-] + [\text{Y}^-]$  (из условия электронейтральности раствора).

Получаем систему уравнений:  $xy = K_1; \quad \frac{x(x-y)}{C_2} = K_2.$

По условию  $\text{HX}$  и  $\text{HY}$  — слабые кислоты, поэтому  $[\text{HX}] = C_1$ ,  $[\text{HY}] = C_2$ . Решение этой системы дает:  $x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 C_1 + K_2 C_2}$ . Если  $K_2 C_2 \ll K_1 C_1$ , т. е. получаем известную формулу для вычисления  $[\text{H}^+]$  в растворе слабой кислоты. (Этот результат можно интерпретировать как подавление диссоциации слабой кислоты более сильной.)

Вычисляем рН и  $\alpha$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(6 \cdot 10^{-7} + 8,5 \cdot 10^{-8})} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{рН} \approx 3,1; \quad \alpha = 6 \cdot 10^{-4} / 8,3 \cdot 10^{-4} = 0,72.$$

Сделаем более точный расчет, учитывая, что  $\text{HF}$  — кислота средней силы. В этом случае  $[\text{HX}] = C_1 - y$ . Решаем систему:

$$\begin{cases} xy / (C_1 - y) = K_1, \\ x(x - y) = K_2, \\ x_3 = K_1 x^2 - x(K_1 C_1 + K_2 C_2) - K_1 K_2 C_2 = 0. \end{cases}$$

Решаем уравнение методом последовательных приближений:

$$x \approx 2,2 \cdot 10^{-3}; \quad \text{рН} \approx 2,7; \quad \alpha = K_1/x \approx 0,22.$$

Погрешность в определении  $\alpha$  составляет  $> 100\%$ . Таким образом, если  $K(\text{HX}) \approx 10^{-4}$ , предположение о том, что  $[\text{HX}] \approx C(\text{HX})$ , приводит к значительной погрешности.

2.23. В 0,1 M растворе  $\text{HCl}$  находится в практически полностью диссоциированном состоянии, но из-за того, что коэффициенты активности ионов меньше единицы,  $\text{HCl}$  ведет себя в растворе как кислота, не полностью распавшаяся на ионы. Для константы диссоциации  $\text{HCl}$  можно записать:

$$K^* = \frac{f_1^2 [\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{f_2 [\text{HCl}]},$$

где  $f_1$  — коэффициент активности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ;  $f_2$  — коэффициент активности молекул  $\text{HCl}$ . Для разбавленных растворов достаточно надежные значения  $f$  дает формула Дэвиса, которую можно использовать для оценки коэффициентов активности вплоть до значений ионной силы раствора 0,5—1. Степень  $\alpha = f_1$ . Поскольку  $\text{HCl}$  — одно-одновалентный электролит,  $\mu = C$ . Для  $\mu = 0,1$  коэффициент активности  $f_1 = 0,81$ . Примем  $[\text{HCl}] = 1$  и вычислим кажущуюся константу диссоциации  $\text{HCl}$  в 0,1 M растворе:

$$K^* = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{(0,81)^2 \cdot 0,1}{0,19} = 0,345; \quad \alpha = 0,81.$$

Получили, что из-за диссоциации сильных кислот кажущаяся степень диссоциации  $\alpha$  заметно меньше единицы, а кажущиеся константы диссоциации во много раз меньше истинных.

2.24. По условию:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-]}{[\text{HBr}]}; \quad [\text{HBr}] = [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] = [\text{Br}^-] \approx C,$$

$$[\text{HBr}] = \frac{C^2}{K(\text{OH}^-)} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{C}; \quad \frac{K_w}{C} = \frac{C^2}{C}; \quad C = (K_w \cdot K)^{1/3} = 10^{-2}.$$

Поскольку раствор разбавленный,  $\text{рН} = 1$ ;  $\omega(\text{HBr}) = 0,1 \cdot C \cdot M(\text{HBr}) = 0,08\%$ .

2.25. Ион  $\text{NH}_4^+$  гидролизуется по схеме:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ . Вычисляем значение константы для данного равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad [\text{NH}_4^+] = C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1;$$

$$[\text{NH}_3] \approx [\text{H}^+] \approx 10^{-5}; \quad K = \frac{(10^{-5})^2}{0,1} = 10^{-9}.$$

а) Пусть следует добавить  $x$  моль раствора  $\text{NaOH}$ . Тогда, если  $\text{рН} = 7$ , большая часть ионов  $\text{OH}^-$  свяжется с ионами  $\text{NH}_4^+$ :



Подставляем значения  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{H}^+]$  в уравнение для константы:  $10^{-9} = 10^{-7}x / (0,1 - x)$ ;  $x = 10^{-5}$  моль (0,04 г). Отсюда

масса 20%-го раствора NaOH составляет 0,04/0,2 = 0,2 г.

б) При pH = 12 ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> практически полностью перейдут в NH<sub>3</sub>. Предположим, объем раствора в результате прибавления требуемой порции NaOH изменился незначительно, тогда в полученном растворе [NH<sub>3</sub>] = 0,1 и pH = 12, т. е. [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup>. Следует прибавить 0,1 + 10<sup>-2</sup> = 0,11 моль NaOH (4,4 г); значит, масса 20%-го раствора составляет 22 г.

**2.26.** Если прибавлено x моль NaOH, то часть молекул CH<sub>3</sub>COOH перейдет в CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> по реакции:



Общая молярная концентрация CH<sub>3</sub>COOH в исходном растворе составляет: C(CH<sub>3</sub>COOH) = 1/60 = 1,67 · 10<sup>-2</sup> моль/л.

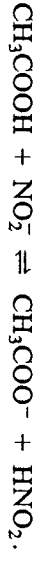
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10x;$$

тогда

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \left( \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{10x} \right) \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} = 10^{-7} \cdot \frac{10x}{(1,67 \cdot 10^{-2} - 10x)};$$

$$x = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль или } 0,066 \text{ г.}$$

**2.27.** Ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup> частично прореагируют с ионами H<sup>+</sup>, образуя ионы при диссоциации CH<sub>3</sub>COOH:



Пусть [HNO<sub>2</sub>] + [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] + y; [H<sup>+</sup>] + x. Тогда [CH<sub>3</sub>COOH] = C<sub>1</sub> - y; xy/(C<sub>1</sub> - y) = K<sub>1</sub>; x(C<sub>2</sub> - y)/y = K<sub>2</sub>.

Решаем систему: x<sup>2</sup> - x(K<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>K<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>) - K<sub>1</sub>K<sub>2</sub>C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 0.

Если C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>; x = √(K<sub>1</sub>K<sub>2</sub>) = √(10<sup>-8</sup>) = 10<sup>-4</sup> = [H<sup>+</sup>]; pH = 4.

Если C<sub>2</sub> = 100C<sub>1</sub>; x = 4,6 · 10<sup>-6</sup>, pH = 5,2.

Если C<sub>1</sub> = 100C<sub>2</sub>; x = 10<sup>-3</sup>, pH = 3.

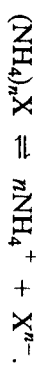
Решение показывает, что даже при большом избытке KNO<sub>2</sub> раствор будет иметь слабощелочную реакцию.

**2.28.** Растворимость KClO<sub>4</sub> составляет 18/138 = 0,13 моль/л. На первый взгляд, KClO<sub>4</sub> должен выпасть в осадок, так как после взаимодействия растворов C(KClO<sub>4</sub>) = 0,15 моль/л. Но одновременно образуется NaCl (C = 0,15 моль/л). Из-за высокого значения ионной силы раствора коэффициенты активности ионов будут заметно меньше единицы (см. задачу 2.24), поэтому осадок KClO<sub>4</sub> не образуется.

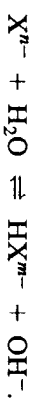
**2.29.** Принцип Ле Шателье относится только к равновесным

системам, а равновесной формой в растворе для солей, растворяющихся с выделением теплоты, является не равновесная соль, а ее кристаллогидрат. Например, LiBr находится в растворе в равновесии с LiBr · 2H<sub>2</sub>O. Однако все подобные кристаллогидраты растворяются в воде с поглощением теплоты, поэтому и здесь принцип Ле Шателье соблюдается. Если же вещество растворяется в воде с выделением теплоты и не образует кристаллогидратов (т. е. раствор находится в равновесии с безводным веществом), его растворимость согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры понижается. Примером такого вещества является карбонат лития.

**2.30.** В растворе соль (NH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>X диссоциирует по схеме:



Поскольку кислота слабая, ион X<sup>n-</sup> практически полностью гидролизован:



Дальнейшим гидролизом иона HX<sup>n-</sup> можно пренебречь. Образувшиеся ионы OH<sup>-</sup> связываются с ионами NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:



$$[\text{NH}_4^+] = nC - C = (n - 1)C.$$

Подставим полученные выражения для [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] и [NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O] в уравнение для константы диссоциации NH<sub>4</sub>OH:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = K_H \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}; \frac{C(n-1)K_H}{C[\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

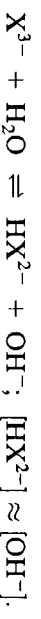
$$\text{pH} = 9,3 - \lg(n-1) = 9. \text{ (Для } n = 2 \text{ pH} = 9,3; \text{ для } n = 3 \text{ pH} = 9.)$$

Расчитанные значения pH практически совпадают с экспериментальными для (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**2.31.** Выведем формулы зависимости pH растворов солей Na<sub>3</sub>X, Na<sub>2</sub>NH, NaNH<sub>2</sub>X от констант диссоциации кислоты H<sub>3</sub>X. Для соли Na<sub>3</sub>X:



ион X<sup>3-</sup> частично гидролизуется по схеме:



Запишем уравнение для третьей константы диссоциации H<sub>3</sub>X, учитывая, что если общая молярная концентрация (моль) в растворе составляет C, то [X<sup>3-</sup>] = C, [OH<sup>-</sup>] = K/[H<sup>+</sup>]:

$$(K = K_w = 10^{-14}); \frac{[H^+]^2 C}{K_w} = K_3;$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_3 K_w}{C}}; \text{pH} = 7 + \frac{\text{p}K_3}{2} + \frac{\lg C}{2}. \quad (1)$$

Для соли  $\text{Na}_2\text{NHX}$  надо одновременно учитывать вторую и третью константы диссоциации  $\text{H}_3\text{X}$ , так как ион  $\text{NHX}^{-2}$  частично гидролизуется и частично диссоциирует:

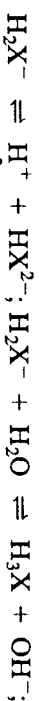


$$K_2 K_3 = \frac{[H^+]^2 [X^{3-}]}{[NHX^{-2}] [H_2X^-]} = \frac{K_2 K_3 [H_2X^-]}{[X^{3-}]}$$

Поскольку раствор  $\text{Na}_2\text{NHX}$  имеет слабощелочную реакцию и порядки концентраций  $\text{H}_2\text{X}$  и  $\text{X}^{3-}$  не могут сильно различаться, для простоты примем, что значение  $[\text{H}_2\text{X}^-]$  на порядок выше. Тогда:

$$\text{pH}(\text{Na}_2\text{NHX}) = \frac{\text{p}K_3 + \text{p}K_2}{2} - 0,5. \quad (2)$$

Для равновесия в растворе  $\text{Na}_2\text{NHX}$  надо учитывать первую и вторую константы диссоциации  $\text{H}_3\text{X}$ :



$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [HX^{2-}]}{[H_2X^-]}$$

Аналогично второму случаю:

$$\text{pH}(\text{Na}_2\text{NHX}) = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} + 0,5. \quad (3)$$

Используя уравнения (1), (2) и (3), можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} \text{p}K_3/2 + 7 - 1 = 12, \\ (\text{p}K_3 + \text{p}K_2)/2 - 0,5 = 9, \\ (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 + 0,5 = 5. \end{cases}$$

Решение системы дает:  $\text{p}K_3 = 12$ ;  $\text{p}K_2 = 7$ ;  $\text{p}K_1 = 2$ . Итак, первая константа диссоциации  $\text{H}_3\text{X}$  составляет  $K_1 \sim 10^{-2}$ . Вычисляем концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,01 M растворе  $\text{H}_3\text{X}$ . Если пренебречь диссоциацией  $\text{H}_3\text{X}$  по второй ступени ( $K_1 \gg K_2$ ), получаем из уравнения для  $K_1$ :

1.  $x/(C-x) + 0,01$ ;  $x + 0,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{pH} = 2,2$ ; (по приближенной формуле  $\text{pH} \approx \text{p}K/2 - (-1) = 2$ ).

2. Вычисляем  $\text{p}K_{1,2,3}$ :  $\text{p}K_{1,2,3} = \text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \text{p}K_3 = 21$ .

3. После сшивания растворов кислоты и соли общая концентрация каждого вещества уменьшается вдвое:  $C(\text{H}_3\text{X}) = 0,01$ .

$$[\text{H}_3\text{X}] = C(\text{H}_3\text{X}) - [\text{H}^+] = \frac{0,4 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^3 [\text{X}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{X}]} = 10^{-21};$$

$$\frac{10^{-6} [\text{X}^{3-}]}{0,004} = 10^{-21} [\text{X}^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-17}; [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{Mg}^{2+}]^3 [\text{X}^{3-}]^2 = (0,5 \cdot 10^{-2})^2 (2,5 \cdot 10^{-17})^2 < \text{ПР}(\text{Mg}_3\text{X}_2);$$

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{X}^{3-}] = 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-17} > \text{ПР}(\text{FeX}).$$

Итак, осадок  $\text{FeX}$  образуется, а  $\text{Mg}_3\text{X}_2$  не образуется.

4. Титровать кислоту  $\text{H}_3\text{X}$  можно в присутствии как сильных, так и щелочных индикаторов. Если титровать  $\text{H}_3\text{X}$  до соли  $\text{NaH}_2\text{X}$ , то можно воспользоваться либо метиловым оранжевым и титровать раствор до появления слабого оранжевого оттенка, либо метиловым красным и титровать до ослабления интенсивно красной окраски. В этом случае эквивалентная масса кислоты составит:  $E(\text{H}_3\text{X}) = M(\text{H}_3\text{X})$ . Можно также воспользоваться слабым раствором фенолфталеина и титровать раствор до появления бледно-малиновой окраски. При этом образуется раствор  $\text{Na}_2\text{NHX}$  и эквивалентная масса кислоты составит  $M(\text{H}_3\text{X})/2$ . Титровать кислоту до средней соли  $\text{Na}_3\text{X}$  неудобно, так как трудно подобрать соответствующий индикатор: например, если воспользоваться тимолофталеином, часть кислоты недотитруется, поскольку изменение его окраски будет наблюдаться не строго в точке эквивалентности.

2.32. В растворе соли  $\text{NaNHX}$  устанавливаются два равновесия:



Если преобладает равновесие (1), реакция раствора будет кислотной, если преобладает не диссоциация, а гидролиз, раствор будет щелочным.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — очень слабая кислота, поэтому гидролиз  $\text{HCO}_3^-$  преобладает над диссоциацией и раствор  $\text{NaNHCO}_3$  имеет слабощелочную реакцию. Для  $\text{NaNHCO}_3$  противоположная ситуация и pH раствора меньше 7. Для 1 M раствора соли  $\text{KNHX}$  pH может быть вычислен по формуле:

$pH = (pK_1 + pK_2)/2$  (см. задачу 2.32). Следовательно, если  $pK_1 + pK_2 > 14$ ;  $pH > 7$ ;  $pK_1 + pK_2 = pK_{1,2}$ . Значит, если  $K_{1,2}$  (кислоты) =  $10^{-14}$ , раствор  $KNH$  имеет нейтральную реакцию, а при большем значении этой константы — кислую.

**2.33.** Гидролиз иона  $NH_4^+$  обусловлен не процессом  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$ , поскольку молекулы  $NH_4OH$  вообще не обнаружены в растворах аммиака и солей аммония, а процессом  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ . Ион  $NH_4^+$  термодинамически намного более устойчив, чем ион  $H_3O^+$ , поэтому несомненно на большую концентрацию молекул воды по сравнению с концентриацией ионов  $NH_4^+$  последнее равновесие сильно смещено влево. С другой стороны, раствор аммиака ведет себя как слабое основание, поскольку для образования иона аммония необходим отрыв протона от молекул воды:  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ . Если бы гидроксид аммония существовал как индивидуальное соединение, это было бы сильное основание.

**2.34.** Напомним, что с точки зрения теории протолитов основанием называется то вещество, молекулы которого присоединяют протоны. Сродство к протону у молекул  $H_2O$  больше, чем у молекул  $NH_3$ . Таким образом, в системе  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ ,  $NH_3$  ведет себя как кислота, а  $H_2O$  — как основание.

**2.35.** Образуется насыщенный раствор  $KClO_4$ , поскольку растворимость перхлората калия составляет  $(PK(KClO_4))^{1/2}$ , или  $0,1$  моль/л  $H_2O$ . Следовательно, растворилось  $0,1 \cdot 0,2 = 0,02$  моль  $KClO_4$  и количество поглощенной при этом теплоты составит  $53 \cdot 0,02 = 1,06$  кДж. Теплоемкость разбавленного раствора близка теплоемкости воды, поэтому снижение температуры раствора составит  $\Delta t = Q/C \cdot m = 1,06 \cdot 10^{-3} / (4,19 \cdot 200) = 1,3^\circ C$ . Значит, температура раствора понизится примерно на  $1^\circ C$ .

**2.36.** Из-за частичного растворения в воде  $CO_2$   $pH$  раствора понижается:  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ .

**2.37.** Вычислим значения  $pH$  и  $[HF]$  в начальный момент после прибавления всего раствора. Для исходного раствора  $NH_3$ :

$$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}; K = \frac{x^2}{C-x}; x = 2,17 \cdot 10^{-3}, [HF] = 7,8 \cdot 10^{-3}.$$

Если к исходному раствору  $NH_3$  прилит равный объем раствора  $NH_4Cl$ , диссоциация  $NH_4Cl$  будет практически полностью подавлена, тогда  $[H^+] \approx 0,1$ ;  $pH \approx 1$ ;  $[HF] = C(NH_3)/2 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Изменение  $pH$  в данном случае очевидно: поскольку  $C(NH_4Cl) > C(NH_3)$ , прибавление раствора более сильной кислоты будет снижать  $pH$ .

раствора. Сложнее обстоит дело с концентриацией молекул  $NH_3$ . С одной стороны, прибавление раствора более сильной кислоты будет подавлять диссоциацию более слабой, но с другой стороны, при этом происходит разбавление раствора, а этот фактор действует в противоположном направлении. Считаем зависимость  $[NH_3]$  и  $pH$  раствора, полученного при сливании 1 л раствора  $NH_3$  и  $x$  л раствора  $NH_4Cl$ , от величины  $x$ . Общие молярные концентрации  $NH_3$  и  $NH_4Cl$  в полученном растворе составят:

$$C_0(NH_3) = \frac{C}{(1+x)}; C_0(NH_4Cl) = \frac{d \cdot x}{(1+x)},$$

где  $C$  и  $d$  — исходные концентрации  $NH_3$  и  $NH_4Cl$ . Концентрация ионов  $H^+$  в полученном растворе складывается из общей концентрации  $NH_4Cl$  (как сильной кислоты, полностью диссоциирующей на ионы) и концентрации ионов  $H^+$ , образующихся при диссоциации  $NH_3$ . Если обозначить  $[NH_3]$  через  $y$ , можно записать:

$$[H^+] = \frac{d \cdot x}{(1+x)} + C_0(NH_3) - y = \frac{(d \cdot x + C)}{(1+x)} - y;$$

$$[F^-] = C_0(NH_3) - [NH_3] = \frac{C}{(1+x)} - y.$$

Подставим полученные значения в уравнение для константы диссоциации  $NH_3$ , введя обозначения:  $a = \frac{(xd + C)}{(1+x)}$ ;  $b = \frac{C}{(1+x)}$ ;

$$\frac{(a-y)(b-y)}{y} = K; y = \frac{(a+b+K)}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{(a+b+K)}{2}\right]^2 - ab}.$$

В решении уравнения перед радикалом должен стоять знак «-», а не «+», поскольку в противном случае  $[NH_3] > C(NH_3)$ , что нереально. Исследовать  $y$  на экстремум алгебраическим способом довольно сложно, так как получается слишком громоздкое значение для производной, поэтому будем искать возможный экстремум в процессе построения графика. Составим программу вычисления  $pH$  и  $[NH_3]$  на МК «Электроника БЗ-34».

00	ИП0	01	02	03	04	05	06	07	08	09
	1	+	П1	ИПД	ИПС	X	ИПС	+	ИП1	
10	+	ПА	ИПС	ИП1	+	ИПД	ИПВ	+	ИП9	
20	2	+	П2	ИПД	ИПВ	X	П3	ИП2	F <sub>2</sub> <sup>2</sup>	
30	ИП3	-	F <sub>1</sub> /	ИП2	-	П5	ИПД	ИП5	-	
40	F lg	-	C/П							

Инструкция к программе: X — ПО, K(NH<sub>3</sub>) = 6 · 10<sup>-4</sup> — П9, C — ПС, d — ПД.

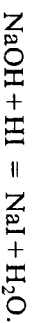
После окончания счета значение рН раствора читаем на индикаторе, а значение  $y = [\text{HF}]$  находится в регистре П5. Составляем таблицу для построения графика:

0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1
pH	2,7	2,6	2,3	2,2	2	1,9	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1
$10^3 \cdot [\text{HF}]$	7,8	8,4	8,7	8,9	9	9	8,8	8,2	7,6	6,6	5,8

Получили, что вначале концентрации HF в растворе повышается за счет подавления диссоциации HF соляной кислотой, а затем падает из-за разбавления раствора:  $\text{ml}[\text{HF}] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\text{max} [\text{HF}] = 9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Во втором случае (приливание 0,01 M раствора HCl к 0,2 M раствору HF) концентрация HF будет уменьшаться в интервале 0—1, а рН раствора практически не изменится. Вычисления можно делать по уже составленной программе. Это связано с тем, что раствор HCl более разбавленный, чем раствор HF, и решающим оказывается фактор разбавления раствора, из-за чего концентрации молекул HF уменьшается. Практически не изменяющееся значение рН связано с тем, что растворы HCl и HF имеют близкие значения рН и введение в раствор ионов  $\text{H}^+$  компенсируется его разбавлением.

Строим графики зависимости рН и  $[\text{HF}]$  от  $x$ . Если учащиеся владеют языком «Бейсик», можно предложить им не только составить программу для построения графика, т. е. просто таблицу, но и вычертить график с помощью персонального компьютера.

**2.38.** В растворе NH содержится 1 г NH<sub>3</sub>, а в растворе MON — 1 г MON. Количества веществ NH и MON в исходных растворах составляют:  $n_1(\text{NH}) = 1/M_1(\text{NH})$ ;  $n_2(\text{MON}) = 1/M_2(\text{MON})$ . По условию образовался щелочной раствор, следовательно,  $n_1$  моль NH прореагировало с  $n_1$  моль MON и в растворе осталось  $(n_2 - n_1)$  моль MON. На титрование MON израсходовалось  $17,2 \cdot 10^{-3}$  моль HCl, следовательно,  $\frac{1}{M_2(\text{MON})} - \frac{1}{M_1(\text{NH})} = 0,0172$ , или  $\frac{M_2(\text{MON})}{M_1(\text{NH})} = 1,77 > 100/M$ . Сил лития исключен, поскольку его 20%-й раствор нерелевантен, рубидий и цезий образуют гидроксиды, для которых  $1,77 > 100/M$ .  $\text{MON} \neq \text{KOH}$ , так как при  $M(\text{MON}) = 56$  получаем нереально малое значение  $M(\text{NH})$ . Следовательно, искомым гидроксидом — NaOH, тогда  $M(\text{NH}) = 128$  (NH). Уравнение реакции:



**2.39.** В исходном растворе  $n(\text{H}^+) = 2 \cdot 5/98 = 0,1$  моль. Приняв, что теплоемкость полученного раствора примерно равна теплоемкости воды, можно вычислить повышение температуры раствора,

предположив, что серная кислота полностью вступила в реакцию:  $\Delta t = n(\text{H}^+) \cdot \Delta H \cdot 0,1/150 = 9$ . В действительности, температура повысилась не на 9°C, а только на 5°C. Следовательно, серная кислота прореагировала не полностью, так как находилась в избытке. Поэтому из пропорции можно оценить число молей NaOH в исходном растворе:  $0,1/x = 9/5$ ;  $x = 0,056$  моль. Массовая доля NaOH в растворе составит:  $0,056 \cdot 40/50 = 0,045$ .

Заметим, что в исходном растворе серной кислоты  $n(\text{H}^+) > n(\text{NaOH})$  и именно поэтому оценка массовой доли NaOH оказалась возможной. Если бы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прореагировала полностью, мы могли бы оценить только минимально возможную массу NaOH в растворе.

**2.40.** На основании решения задачи 2.38 можно определить, что наибольшее значение рН будет в том случае, если молярная масса MON имеет наименьшее возможное значение, а  $M(\text{NH})$  — наибольшее. В этом случае концентрация  $\text{OH}^-$  численно равна числу молей непрореагировавшего гидроксида:

$$[\text{OH}] = \frac{m(\text{MON})}{M(\text{MON})} - \frac{m(\text{NH})}{M(\text{NH})} = \frac{20}{M(\text{NaOH})} - \frac{20}{M(\text{H})} = 0,34 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = \lg[\text{OH}^-] + 4 = 13,5.$$

Вопрос о наименьшем значении рН не так прост. Формально условно удовлетворяет пара HF + CsOH, но HF — относительно слабая кислота. Вычислим рН раствора, образовавшегося после сшивания растворов HF и CsOH. В исходном растворе содержится 1 моль HF и  $\approx 0,1$  моль CsOH, в образовавшемся растворе  $C(\text{HF}) = 0,9$  моль/л,  $C(\text{CsF}) = 0,1$ . Напомни на этом примере, как вычисляется рН буферных растворов, содержащих одновременно слабую кислоту и ее соль. Из-за наличия в растворе HF соли CsF собственная диссоциация HF практически полностью подавлена, т. е.  $[\text{HF}] = 0,9$ ;  $[\text{F}^-] = 0,1$  моль/л. Подставляем эти значения в уравнение для константы диссоциации HF:

$$\frac{[\text{H}^+][0,1]}{0,9} = 6 \cdot 10^{-4}; \quad [\text{H}^+] = 5,4 \cdot 10^{-3}; \quad \text{pH} = 2,3.$$

Если же смешивать растворы HCl и CsOH, то, поскольку это сильные электролиты,  $[\text{H}^+] = m(\text{HCl})/M(\text{HCl}) - m(\text{CsOH})/M(\text{CsOH}) = 0,04$  моль/л;  $\text{pH} \approx 1,4$ .

Следовательно, наименьшее возможное значение рН будет для пары HCl + CsOH. Величина рН раствора максимально близка к 7, если в растворе будет как можно меньший избыток кислоты или

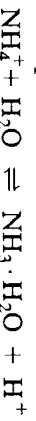


пелочи, что реально при минимально возможном значении величины  $1/M(\text{МОН}) - 1/M(\text{НХ})$ .

Условно удовлетворяет пара  $\text{СОН} + \text{Нl}$  ( $\text{pH} \approx 2,6$ ); для пары  $\text{RbOH} + \text{Нl}$   $\text{pH} = 11,6$ . Неожиданно оказалось, что  $\text{pH}$  пары  $\text{СОН} + \text{Нl}$  мало отличается от  $\text{pH}$  пары  $\text{СОН} + \text{HF}$ . Другими словами, 2 г  $\text{HF}$  и 2 г  $\text{Нl}$  оказывают на 2 г  $\text{СОН}$  одинаковое нейтральное воздействие, несмотря на большое различие в значениях  $K(\text{HF})$  и  $K(\text{Нl})$ .

2.41. Ионы  $\text{Ag}^+$  образуют устойчивые аммиакаты. Например,  $\text{AgCl}$  легко растворяется даже в разбавленном растворе аммиака из-за образования ионов  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^+$ . По этой же причине жидкий аммиак растворяет многие практически нерастворимые соли. Для большого числа  $d$ -элементов аммиакаты термодинамически более устойчивы, чем соответствующие аквакомплексы, тогда как для  $s$ - и  $p$ -элементов обычно наблюдается обратная зависимость. Например,  $\text{BaBr}_2$  хорошо растворим в воде, но нерастворим в  $\text{NH}_3$ , тогда как для  $\text{AgBr}$  характерны противоположные свойства.

2.42. Рассмотрим раствор соли  $\text{NH}_4\text{HS}$  с общей молярной концентрацией  $C$ . Ион  $\text{NH}_4^+$  частично гидролизуются:



По условию кислота является слабой, поэтому диссоциацией  $\text{HХ}$  на  $\text{H}^+ + \text{X}^-$  можно пренебречь, если учесть, что образующиеся при гидролизе ионов  $\text{NH}_4^+$  ионы  $\text{H}^+$  в определенной степени подавляют ее. Гидролиз ионов  $\text{HХ}^-$  идет по схеме:  $\text{HХ}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X} + \text{OH}^-$ . Условно примем, что гидролиз ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{HХ}^-$  также происходит в незначительной степени, т. е.  $[\text{NH}_4^+] = [\text{HХ}^-] \approx C$ ;  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$  ( $K_4$ ). Обозначим  $[\text{H}^+] = x$ ,  $[\text{NH}_4\text{OH}] = y$ ,  $[\text{H}_2\text{X}] = z$ . Подставим равновесные молярные концентрации в уравнения для константы диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  и первой константы диссоциации  $\text{H}_2\text{X}$ :

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{[\text{NH}_4^+]K_4}{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]};$$

$$\frac{C K_4}{x y} = K_3; \quad (1)$$

$$\frac{x C}{z} = K_1. \quad (2)$$

Поскольку на каждый ион  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующийся при гидролизе  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{HХ}^-$ , приходится по одной молекуле  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то  $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = y - z$ ;  $x - K_4/x = y - z$  (3)

Подставляем в уравнение (3) значения  $y$  и  $z$  из уравнений (1) и (2):

$$y = \frac{C K_4}{K_3 x}; \quad z = x \cdot \frac{C}{K_1}; \quad \frac{C}{x} - K_4 = \frac{C K_4}{K_3 x} - \frac{x C}{K_1}; \quad x^2 \left(1 + \frac{C}{K_1}\right) = K_4 \left(1 + \frac{C}{K_3}\right).$$

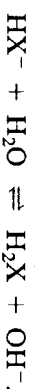
По условию кислота относится к слабым, значит,  $C/K_1 \gg 1$  и  $(1 + C/K_1) \approx C/K_1$ . Аналогично  $1 + C/K_3 \approx C/K_3$ .

$$\text{Получаем: } \frac{x^2 C}{K_1} = \frac{K^4 C}{K_3}; \quad x = \sqrt{\frac{K_4 K_1}{K_3}};$$

$$\text{pH} = -0,5 \lg(K_1/K_3) + 7. \quad (4)$$

Рекомендуем самостоятельно показать, что для раствора соли  $(\text{NH}_4)_2\text{HХ}$   $\text{pH} = 7 - 0,5 \lg(2K_2/K_3)$ . Делая вычисления. Для  $\text{NH}_4\text{OH}$   $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Тогда, воспользовавшись значениями констант диссоциации кислот, получаем для растворов  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  значения  $\text{pH}$ , равные соответственно 8,1; 7,8; 8,2. Формулу (4) можно использовать и для вычисления  $\text{pH}$  растворов солей  $\text{NH}_4\text{X}$  и кислот  $\text{HХ}$ , если только кислота  $\text{HХ}$  не относится к практически недиссоциирующим (как  $\text{НСN}$ ). Например, рассчитанные значения  $\text{pH}$  растворов  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  (7,7 и 7) соответствуют экспериментальным.

2.43. Рассмотрим более строго равновесия в растворе  $\text{MНХ}$ , не пренебрегая ни одним из процессов (в отличие от решения задачи 2.45). Ионы  $\text{HХ}^-$  частично диссоциируют и частично гидролизуются:



Ионы  $\text{M}^+$  также гидролизуются:  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{МОН} + \text{H}^+$ . Кроме того, в растворе  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$  ( $K_4$ ). Обозначим равновесные молярные концентрации  $\text{H}^+$ ,  $\text{HХ}^-$ ,  $\text{X}^{2-}$ ,  $\text{M}^+$  соответственно через  $x, y, z, l$ . Тогда  $[\text{H}_2\text{X}] = C - y - z$  ( $\text{МОН}$ ) =  $C - l$ . Подставив эти выражения в уравнения для констант диссоциации  $\text{H}_2\text{X}$ , а также в уравнение для константы диссоциации  $\text{МОН}$ , получим три уравнения с четырьмя неизвестными. Необходимо еще одно уравнение. Наиболее простым способом в таких случаях является использование принципа общей электронной граальности раствора:

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\text{HХ}^-] + 2[\text{X}^{2-}] + [\text{OH}^-];$$

$$[\text{OH}^-] = K_4/[\text{H}^+]; \quad x + l = y + 2z + K_4/x.$$

Теперь мы имеем нелинейную систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\frac{xy}{(C-y-z)} = K_1; \quad (1)$$

$$\frac{y}{(x-z)} = K_2; \quad (2)$$

$$\frac{tK_4}{x(C-t)} = K_3; \quad (3)$$

$$x = \frac{K_4}{x+2z+y-t}. \quad (4)$$

В принципе данная система может быть решена с любой точностью, если воспользоваться компьютером, но программа решения будет громоздкой. Покажем, как можно использовать для решения систем уравнений способ подбора с помощью программы речевого микрокалькулятора. Данный способ применим для расчетов сложных равновесий в растворах электролитов и не требует высокой математической подготовки. В данном случае решение состоит из следующих этапов:

1. Из уравнения (3) выразим  $t$  через  $x$ :  $t = C/(1 + K_4/K_3x)$ .
2. Из системы уравнений (1) и (2) выразим  $z$  и  $y$  через  $x$ :  $y = (C-x)/(1+x/K_1)$ ;  $z = K_2y/x$ . Подставим полученные выражения в преобразованное уравнение (4):

$$x = \frac{K_4}{(x+t-y-2z)}; \quad \text{pH} = -\lg x; \\ \text{pH} = 14 + \lg(x+t-y-2z). \quad (5)$$

Теперь возьмем значение  $\text{pH}$ , приближенно удовлетворяющее условиям, выразим через него  $[\text{H}^+]$  по формуле  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$  и вычислим значение правой части уравнения (5). Если получим значение  $\text{pH}$ , близкое к первоначальному, повторной попыткой его можно уточнить, если же следующий этап подбора даст большее расхождение или «ошибку вычислений», уточненное значение надо искать в другом направлении. Составляем программу вычисления  $\text{pH}$ :

00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
ИПР	-	F10*	П0	ИПЗ	ИП0	÷	1	+	ИПС
10	÷	F1/π	П5	ИП0	ИП1	÷	1	+	П6
20	ИП0	-	ИП6	÷	П7	ИП2	ИП0	÷	2
30	ИП7	X	ИП7	+	-	ИП5	+	ИП0	+
40	ИП4	+	С/П	БП	БП	00			F/g

C — ПС, K<sub>1</sub> — П1, K<sub>2</sub> — П2, K<sub>4</sub>/K<sub>3</sub> — П3, 14 — П4, pH — П9.

Если полученное значение  $\text{pH}$  всего на несколько единиц отличается от введенного, то оно близко истинному. Например, делаем

вычисления  $\text{pH}$  0,01 M раствора  $\text{NH}_4\text{SH}$ . Вводим в регистр П9 приближенное значение, (используя решение задачи 2.42.):  $\text{pH} = 8,1 - 9,9$ ; 8-2 «ошибка»; 8-0 — 10,6. Следовательно,  $\text{pH}$  0,01 M раствора  $\text{NH}_4\text{SH}$  составляет 8,1.

Вычисляя  $\text{pH}$  раствора  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , необходимо учесть, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сильная кислота. Вместо первой константы диссоциации сильной кислоты, если она неизвестна, можно ввести в регистр П1 любое большое число, например 10. Грубая оценка  $\text{pH} = 0,01 \text{ M}$  раствора  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  дает  $\text{pH} \approx 2$ ; 2 — 12,3; 2,3 — «ошибка»; 2,1 — 12; 2,2 — 11;  $\text{pH} \approx 2,2$ . Аналогично, для 1 M раствора начинать поиск можно со значения  $\text{pH}$  0,5 — 1. Если мы вычисляем  $\text{pH}$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вместо константы диссоциации  $\text{NaOH}$  можно взять достаточно большое число, например 1000. Тогда  $K_4/K_3 = 10^{-17}$  — П3. Начиная вычисления с  $\text{pH} \approx 8$ , поскольку  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — очень слабая кислота и гидроксиды щелочных металлов имеют в растворе слабощелочную реакцию: 8 — 12; 8,2 — «ошибка»; 9,7 — 12,3; 8,1 — 11,7. Следовательно,  $\text{pH} \approx 8,1$ . Таким образом, если удачно выбрать начальное значение  $\text{pH}$ , через четыре-пять этапов можно получить истинное значение с точностью до 0,1. Расчётные значения  $\text{pH}$  растворов приведены в таблице:

C	$\text{NH}_4\text{HS}$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{KHSO}_4$	$\text{NaNHS}$	$\text{KHSO}_4$
0,01 M	8,1	7,8	4,6	2,2	8,1	4,6	9,4	2,2
1 M	8,1	7,8	4,3	1	8,1	4,3	9,5	1

При расчетах не учитывались коэффициенты активности ионов, однако при ионной силе раствора  $\mu \approx 1$  коэффициенты активности близки единице (для однозарядных ионов  $f \approx 0,99$ ). Между тем, в 0,01 M растворе электролита МХ коэффициенты активности находятся в пределах 0,85 — 0,88, т. е. неучет этих коэффициентов приводит к большой погрешности в расчетах для разбавленных растворов, хотя при поверхностной оценке должна наблюдаться обратная картина.

Используя персональный компьютер, можно было составить программу решения данной задачи с учетом значений  $f$  без подбора. Существует и еще более высокий уровень решения: учесть влияние температуры на константы диссоциации и константу собственной диссоциации воды. Тогда данная задача может быть отнесена к творческим задачам исследовательского характера, решение которых зависит от используемых подходов и общего уровня подготовки учащегося.

**2.44.** Вычислим сумму количеств веществ газов в газовой смеси:  $pV = nRT$ ;  $n = \frac{0,273 \cdot 98,1}{8,31 \cdot 293} = 0,011$  моль. По результатам сжи-

гания определим количества веществ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$n(\text{CO}_2) = 0,00506 \text{ моль}; n(\text{H}_2\text{O}) = 0,00628 \text{ моль}.$$

Поскольку при пропускании смеси через раствор КОН ее объем уменьшается на 8%,  $\varphi(\text{CO}_2) = 0,08$  и в исходной смеси было  $0,08 \cdot 0,011 = 8,8 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{CO}_2$ , тогда при сжигании  $\text{CO}$  образовалось:

$$0,00506 - 8,8 \cdot 10^{-4} = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{CO}_2;$$

$$\varphi(\text{CO}) = 4,18 \cdot 10^{-3} / 0,011 = 0,38;$$

$$\varphi(\text{H}_2) = 0,00528 / 0,011 = 0,48;$$

$$\varphi(\text{N}_2) = 1 - \varphi(\text{CO}) - \varphi(\text{CO}_2) - \varphi(\text{H}_2) = 0,06.$$

Вычислим относительную плотность водяного газа по водороду:

$$D(\text{H}_2) = \sum_{i=1}^n D_{(\text{H}_2)}(G_i) = 0,38 \cdot 14 + 0,41 \cdot 1 + 0,08 \cdot 22 + 0,06 \cdot 14 \approx 8,4.$$

Для вычисления абсолютной плотности смеси найдем ее массу:

$$m = n \cdot M_{\text{ср}} = 0,011 \cdot 16,8 = 0,1848 \text{ г}; \quad \rho = m/V = 0,677 \text{ г/л}.$$

**2.45.\*** Если бы в составе сухого остатка были только одновалентные ионы, то суммы количеств веществ катионов и анионов были бы равными. Но, поскольку на один двухзарядный анион ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) требуется два катиона  $\text{M}^+$ , а на один катион  $\text{M}^{2+}$  — два аниона  $\text{X}^-$ , должно выполняться соотношение:

$$n(\text{Cl}^-) + n(\text{Br}^-) + 2n(\text{SO}_4^{2-}) + 2n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{Na}^+) + n(\text{K}^+) + 2n(\text{Ca}^{2+}) + 2n(\text{Mg}^{2+}).$$

Пусть на 100 г сухого остатка приходится  $x$  моль  $\text{Mg}^{2+}$  и  $y$  моль  $\text{Ca}^{2+}$ , тогда:

$$2(x+y) = \frac{41,8}{35,5} + \frac{0,05}{80} + \frac{2 \cdot 23,8}{96} + \frac{2 \cdot 0,9}{60} - \frac{24,5}{23} - \frac{0,6}{39} = 0,6256.$$

Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 0,3128 & x = 0,256 \\ 24x + 40y = 8,4 & m = xM(\text{MgSO}_4) = 31 \end{cases}$$

Массовая доля сухого остатка после выпаривания воды составляет 1,7%, значит в  $1 \text{ м}^3$  морской воды содержится  $1000 \cdot 0,31 \cdot 0,017 = 5,3 \text{ кг } \text{MgSO}_4$ .

**2.46.** Оптимальным способом решения данной задачи является составление пропорции по разности масс с использованием стехиометрической схемы. При растворении металломината в соляной кислоте образуется смесь хлоридов металлов, а при выпаривании

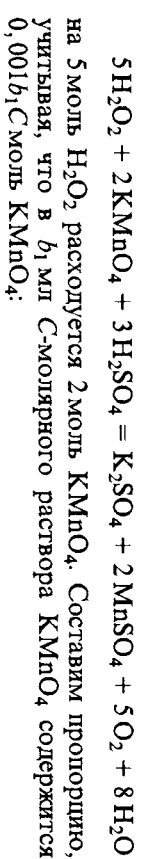
раствора  $\text{AlCl}_3$  досуха произойдет полный гидролиз хлорида алюминия:  $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ , а также разложение гидроксида:  $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в итоге из 1 моль  $\text{ЭAlO}_2$  образуется 0,5 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Составляем стехиометрическую схему:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Э}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ЭCl}$ . Если бы количество вещества алюмината составляло 2 моль, разность масс равнялась бы:  $\Delta m = 2m(\text{Cl}) - m(\text{O})$ . Теперь можно составить пропорцию, выразив через  $x$  число молей алюмината в навеске массой 1,385 г:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ моль } \text{ЭAlO}_2 \text{ — } 54,9 \text{ г} \\ x \text{ моль } \text{ЭAlO}_2 \text{ — } (1,773 - 1,385) \text{ г} \end{array} \quad \left| \quad x = 0,01413 \text{ моль} \right.$$

$$M(\text{ЭAlO}_2) = \frac{1,385}{0,01413} = 98; \quad M(\text{Э}) = 39 \text{ г/моль}.$$

Алюминат имеет формулу  $\text{KAlO}_2$ .

**2.47.** По расходу  $\text{KMnO}_4$  можно вычислить массовую долю  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе до и после реакции разложения. По уравнению



$$\frac{5 \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2)}{x} = \frac{2}{0,001b_1 C}; \quad x = 0,0025b_1 \cdot C \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2).$$

Массовые доли  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворах составляют:

$$\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25b_1 \cdot C \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2) / a_1(\%);$$

$$\omega_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25b_2 \cdot C \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2) / a_2(\%).$$

Теперь задача свелась к стандартной с неполным условием: в результате разложения  $\omega_1\%$  раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  образовался  $\omega_2\%$  раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Как при этом изменилась масса раствора?

Пусть до разложения масса  $\omega_1\%$  раствора составляла 100 г, а после разложения (100 -  $x$ ) г. Вычислим массу разложившегося пероксида водорода:

$$\frac{m_M(\text{H}_2\text{O}_2)}{y} = \frac{16}{x};$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}_2) = \omega_1 - y = \frac{\omega_1 - x \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2)}{16};$$

$$(\omega_1 - x \cdot m_M(\text{H}_2\text{O}_2)/16) = 0,01\omega_2(100 - x).$$

Массовая доля  $\text{H}_2\text{O}_2$  в образовавшемся растворе составляет  $\omega_2\%$ , поэтому из последнего уравнения можно вычислить  $x$ :

$$x = (\omega_1 - \omega_2) / \left( \frac{M}{16} - \frac{\omega_1}{100} \right).$$

**2.48.** Вычисляем объемное соотношение  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  в смеси из формулы:  $\varphi(\text{O}_2) \cdot D_{\text{H}_2}(\text{O}_2) + \varphi(\text{CH}_4) \cdot D_{\text{H}_2}(\text{CH}_4) = 10$ ;  $\varphi(\text{O}_2) = 0,25$ ;  $V(\text{O}_2) : V(\text{CH}_4) = 1 : 3$ .

Записываем уравнение реакции:



Согласно следствию из закона Гесса  $\Delta H_3^0 = 3(\Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$ . Значение  $(\Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0)$  также можно найти из закона Гесса:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0;$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -36.$$

Отсюда получаем:  $\Delta H_3^0 = 3(-36) + 242 = 134 \text{ кДж}$ .

**2.49.** Записываем уравнение реакции в общем виде:



По условию  $\Delta H = 0$ , т. е.  $x(\Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0) - y \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0$ .

$$x(\Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0) = y \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0; \quad x(-36) = y(-242).$$

Если по уравнению реакции приравнять число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения, получим:  $2 + y = x$ ;  $y = x - 2$ ;  $-36x = (x - 2)(-242)$ ;  $x = 2,35$ ;  $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) = 2,35$ . Для выполнения условия  $\Delta H \approx 0$  необходимо на  $1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$  взять  $2,35 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ , а при большем соотношении  $V(\text{O}_2)/V(\text{CH}_4)$  реакция будет экзотермической.

**2.50.**  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 + 4\text{HCl} = 2\text{CO}_2 + \dots$ ;



Количество вещества  $\text{NaOH}$  в растворе составляет:  $n(\text{NaOH}) = \omega \cdot m(\text{p-ра})/M(\text{NaOH}) = 0,03 \text{ моль}$ ;  $V(\text{CO}_2) = 0,005 \text{ моль}$ . Если бы весь  $\text{NaOH}$  перешел в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при прокаливании выделилось бы  $0,015 \text{ моль CO}_2$ ; следовательно,  $\text{CO}_2$  лишь частично прореагировал с  $\text{NaOH}$  с образованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и частично — с образованием  $\text{NaHCO}_3$ . Поскольку  $n(\text{CO}_2) = 0,005 \text{ моль}$ , количество вещества разложившегося гидрокарбоната, согласно уравнению реакции

составляет  $0,01 \text{ моль}$ . Тогда  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,03 - 0,01}{2} = 0,01 \text{ моль}$ . Следовательно, всего выделится:

$$0,02 \text{ моль CO}_2 \cdot m(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3) = 0,02 \cdot M(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3)/2 = 1,84 \text{ г}; \quad \omega(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3) = 92\%.$$

**2.51.** Пусть молярная концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  составляет  $y$ , а количество вещества  $\text{NaBr}$  в исходном растворе  $x \text{ моль}$ . Нитрат серебра осаждает ионы  $\text{Br}^-$  в виде  $\text{AgBr}$ , а избыток ионов  $\text{Ag}^+$  связывается при обратном титровании в  $\text{AgCNS}$ . Следовательно, общее количество вещества  $\text{AgNO}_3$  равно сумме количеств веществ  $\text{NaBr}$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$ :  $D \cdot a_1/1000 = x + b_1 \cdot y/1000$ . Во втором образце:  $n(\text{NaBr}) = x \cdot m_2/m_1$ .

Решаем систему:

$$\begin{cases} 1000x + b_1y = a_1D \\ 1000x \cdot m_2/m + b_2y = a_2D \end{cases} \quad \left| \begin{array}{l} x = \frac{a_1Db_2 - a_2D - b_1}{1000(b_2 - m_2 \cdot b_1/m_1)} \end{array} \right.$$

Массовая доля  $\text{NaBr}$  в образце:

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{x \cdot M(\text{NaBr})100\%}{m_1} = 0,1M(\text{NaBr}) \cdot \frac{a_1D \cdot b_2 - a_2D \cdot b_1}{m_1b_2 - m_2b_1}.$$

**2.52.** Вычисляем количества веществ  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в порции меланжа:

$$n(\text{HNO}_3) = 10,23 \cdot 0,89/M(\text{HNO}_3) = 0,1445 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0078 \text{ моль}.$$

С полученным раствором прореагирует  $0,1445/2 + 0,0078 = 0,08 \text{ моль BaCO}_3$ . По реакции  $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  выделится  $0,8 \cdot 44 = 3,523 \text{ г CO}_2$ , масса прореагировавшего  $\text{BaCO}_3$  составит  $0,08M(\text{BaCO}_3) = 17,76 \text{ г}$ , а масса образовавшегося сульфата бария:

$$m(\text{BaSO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{BaSO}_4) = 0,0078 \cdot 233,4 = 1,82 \text{ г}.$$

Масса образовавшегося нитрата бария:

$$m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,1445M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)/2 = 18,86 \text{ г}.$$

Масса образовавшегося раствора:

$$m(\text{p-ра}) = m(\text{BaCO}_3) + m_1(\text{p-ра}) - m(\text{BaSO}_4) - m(\text{CO}_2) = 10,23 + 100 + 17,76 - 3,523 - 1,82 = 122,65 \text{ г}.$$

Пусть при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  выделится  $x \text{ г Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычисляем массовую долю  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в растворе при  $0^\circ\text{C}$ :  $\omega_0 = 5/105 = 0,0476(0^\circ\text{C})$ . Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 122,65 \\ x + 0,0476 \cdot y = 18,86 \end{cases} \quad \left| \quad x = 13,7. \right.$$

2.53. LiOH · 0,02 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 0,2H<sub>2</sub>O.

2.54. Пусть сульфид MS перешел в оксид M<sub>2</sub>O<sub>n</sub>. Составим стехиометрическую схему: 2 моль MS — 1 моль M<sub>2</sub>O<sub>n</sub>. Пусть молярная масса металла составляет x г/моль, тогда

$$\frac{2x + 16n}{2x + 64} = \frac{4,26}{3,88}; \quad x = \frac{8n - 35,2}{0,098}.$$

При n < 5 x < 10, что невозможно. При n = 5 x = 51 (ванадий), при n = 6 x = 131, но ксенон не образует соединений с серой. При n = 7 и n = 8 не получаем реальных значений. Итак, при обжиге протекала реакция:



2.55. Пусть в реакцию вступает 1 моль оксида MO:



Обозначим молярную массу галогена через y, а металла через x. Тогда масса раствора Hf составит  $m_1 = (2 + 2y)/\omega$ . В начале предположим, что образовался раствор соли с той же массовой долей соли, что и  $\omega(Hf)$  в исходном растворе кислоты. Тогда масса раствора соли составит:  $m_2 = m_1 + x + 16$ . По условию

$$\frac{x + 2y}{16} + \frac{2 + 2y}{\omega} = \omega, \quad \omega = \frac{x - 2}{x + 16}.$$

Максимальная массовая доля HCl в растворе составляет 0,4, следовательно, в соответствии с условием задачи должно выполняться неравенство  $(x - 2)/(x + 16) < 0,4$ . Решив это неравенство, получим x < 14, что не соответствует условию. Для HBr и HI максимальные массовые доли составляют ≈ 0,65, тогда x < 35,4. Реальны такие решения: MgO + HBr(HI), если учесть выскокую растворимость соответствующих солей.

2.56. В результате нейтрализации образовалась смесь четырех солей: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub> массой 3,21 г. Известны массы KOH и NaOH в исходной смеси, массы прореагировавших HCl и HNO<sub>3</sub>. Казалось бы, для решения необходимо составить систему не менее чем из шести уравнений с шестью неизвестными. Но в этом нет необходимости по двум причинам: во-первых, потому что общее число молей прореагировавших HCl и HNO<sub>3</sub> равно общему числу

молей KOH и NaOH в смеси; во-вторых, потому что достаточно знать общую массу образовавшейся смеси, которая составляет:

$$m_2 = yM(K^+) + xM(Na^+) + zM(Cl^-) + zM(NO_3^-),$$

где y, x, z — количество веществ KOH, NaOH в исходной смеси, HCl, HNO<sub>3</sub> в прореагировавшей смеси кислот.

Масса исходной смеси щелочей может быть связана с величинами y и x:  $xM(NaOH) + yM(KOH) = 2,083$ . Если на нейтрализацию понадобилось z моль HNO<sub>3</sub>, то расход HCl составит  $z \frac{M(HNO_3)}{M(HCl)}$  моль, поскольку по условию  $\omega(HCl) = \omega(HNO_3)$ . Отсюда

$$\begin{cases} z + kz = x + y \\ z = (x + y)/(1 + k) \end{cases} \quad \left| \quad \begin{array}{l} k = M(HNO_3)/M(HCl); \\ kz = k(x + y)/(1 + k). \end{array} \right.$$

Итак, в образовавшейся смеси содержится x моль Na<sup>+</sup>, y моль K<sup>+</sup>,  $(x + y)/(1 + k)$  моль NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $k(x + y)/(1 + k)$  моль Cl<sup>-</sup>. Отсюда можно составить второе уравнение:

$$\frac{M(Na^+)x + M(K^+)y + (x + y)M(NO_3^-)/(1 + k) + k(x + y) \times M(Cl^-)/(1 + k) = m_2; \quad k = 1,728.$$

Получаем систему:

$$\begin{cases} 68,18x + 84,28y = 3,207 \\ 40x + 56,1y = 2,083 \end{cases} \quad \left| \quad y = 0,03 \text{ моль.} \right.$$

Решив систему, получим:

$$\omega(KOH) = 0,3 \cdot 56/2,083 = 0,82.$$

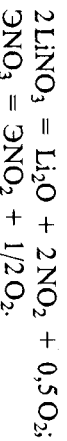
2.57. Пусть при разложении 1 моль вещества образуется n моль O<sub>2</sub>, а молярная масса остатка составляет x г/моль. Тогда можно составить пропорцию:

$$\frac{65 \text{ г остатка} - 35 \text{ г O}_2}{x \text{ г остатка} - 16 \text{ г O}_2} = \frac{x \approx 29,7}{x \approx 29,7}.$$

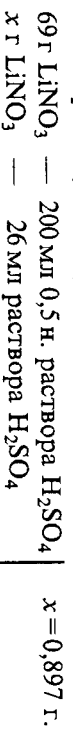
Если n = 1, x = 30. Возможны следующие решения: Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>. Если n = 2, M(x) ≈ 60 г/моль. Это значение остатка соответствует разложению хлорита натрия. Для n = 4 возможны решения K<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> и Rb<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>. Как окислитель наибольшую ценность может представлять NO<sub>2</sub>, поскольку во-первых, это сравнительно дешевое вещество, во-вторых — удобное для использования в жидкостных ракетных двигателях, например, в смеси с HNO<sub>3</sub>. В-третьих, кислород выделяется даже более 35%, если N<sup>+4</sup> восстанавливается до N<sup>0</sup> (NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → ...). Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — сравнительно безопасный окислитель,

который разлагается лишь при  $t > 200^\circ\text{C}$ , однако он довольно дорогой и мог бы применяться только в твердоотопливных реактивных двигателях.  $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$  — труднодоступное и дорогое вещество (перброматы получают действием фтора или фторидов ксенона на броматы в щелочной среде);  $\text{Rb}_2\text{SiO}_4$  — также дорогое вещество.

**2.58.** В остатке после прокаливании могли быть только оксиды или нитраты металлов подгрупп I-A или II-A, поскольку остаток растворился в воде. Нитрат магния исключается, так как при его прокаливании образовался бы оксид магния. Наличие сильнощелочной среды при растворении остатка указывает, что в нем находился  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{BaO}$ , поскольку образующийся при разложении нитрата бария нитрит при дальнейшем прокаливании разлагается до оксида. Однако и этот вариант исключается, так как по условию при титровании серной кислотой образовался бесцветный раствор без осадка. Тогда можно предположить, что в исходной смеси находился  $\text{LiNO}_3$  и еще один нитрат, возможно щелочного металла, который перешел при разложении в нитрит. При прокаливании исходной смеси протекали следующие реакции:



После растворения в воде остатка получили раствор со смесью  $\text{ЭНО}_2$  и  $\text{LiOH}$ . В присутствии фенолфталеина будет оттитровываться щелочь, но не нитрит, дающий в растворе слабощелочную реакцию. Вычислим массу в смеси по результатам титрования, используя стехиометрическую схему:



Тогда в смеси было  $2,917 - 0,897 = 2,020$  г другого нитрата.

Вычислим массу образовавшегося нитрита:

$$m(\text{ЭНО}_2) = m(\text{смеси}) - m(\text{Li}_2\text{O});$$

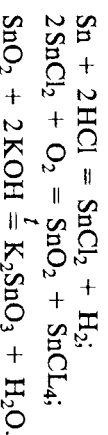
$$m(\text{Li}_2\text{O}) = 0,5 \cdot 0,897 M(\text{Li}_2\text{O}) / M(\text{LiNO}_3) = 0,195 \text{ г};$$

$$1,895 - 0,195 = 1,7 \text{ г.}$$

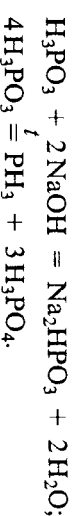
Обозначим молярную массу неизвестного металла через  $a$ , тогда  $2,02 = \frac{(a+62)}{(a+46)}$ . Решение уравнения дает  $a = 39$  (калий). Следовательно, можно заключить, что в исходной смеси находились нитраты калия и лития.

**2.59.** Соль —  $\text{BaCl}_2$ . Ошибка состоит в том, что был приготовлен слишком крепкий раствор  $\text{BaCl}_2$  и при действии на него раствора азотной кислоты образовался осадок нитрата бария, т. е. соли, имеющей достаточно низкую растворимость. При дальнейшем прибавлении раствора  $\text{NaOH}$  образуется осадок  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , который имеет меньшую, чем  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , растворимость. После прибавления раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется осадок  $\text{BaSO}_4$ , а после прибавления раствора  $\text{AgNO}_3$  — осадок  $\text{AgCl}$ .

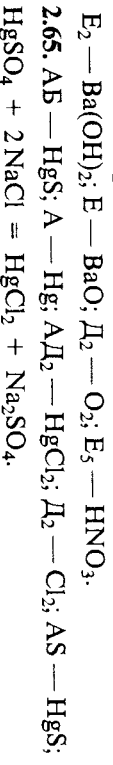
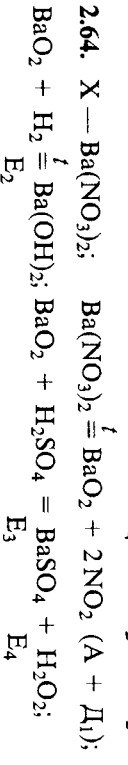
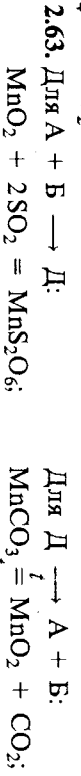
**2.60.** Естественно предположить, что при обжиге образовалось два оксида, один из которых жидкоств. Но жидким оксидом, который мог образоваться при обжиге вещества, могла быть только вода. Следовательно, в этом случае  $X$  — твердое водородное соединение, образующееся при взаимодействии простого вещества с  $\text{HCl}$ . Это нереально. Вещество  $A$  не может быть ртутью ( $\text{Hg}$  не реагирует с  $\text{HCl}$ ). Предположим, что  $X$  — это хлорид и при обжиге прошла реакция  $\text{ЭCl}_n \rightarrow \text{ЭCl}_m + \text{Э}_2\text{O}_r$ . Образовавшийся хлорид должен иметь молекулярное строение, так как представляет собой жидкоств. Кроме того, для металла  $E_{\text{Э}}^{0+7/2} < 0$  (растворение в  $\text{HCl}$ ). Итак, условиям задачи удовлетворяет олово:



**2.61.** Из условий титрования можно вычислить эквивалентную массу  $X$ :  $\frac{0,363}{x} = \frac{8,8}{2000x} = 82$ . Тогда молярная масса кислоты составит  $M = 82n$ . Если  $n = 1$ ,  $M = 82$  г/моль и тогда на долю одного из элементов приходится 48 г. В молекуле кислоты есть либо три атома кислорода, либо четыре атома углерода. Второе нереально, а в первом случае на остаток приходится 34 г/моль, что соответствует  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_3\text{P}$ . Вариант  $\text{H}_2\text{SO}_3$  исключен, так как массовая доля сернистой кислоты в растворе не может составлять 20%. Если  $n = 2$ ,  $M = 164$  г/моль. Если в молекуле кислоты содержится шесть атомов кислорода, на остаток приходится слишком маленькое значение массы. (Такие кислоты образуют элементы V—VI периодов, для которых координационное число по отношению к кислороду составляет 6.) Итак, раствор  $X$  — фосфористая кислота. Уравнения реакции:

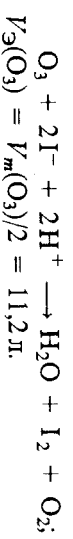


**2.62.** Поскольку металл X растворяется в водном растворе кислоты, его стандартный электродный потенциал меньше нуля. Вначале из металла образуется окисленный хлорид, потом гидроксид, который затем превращается в соединение белого цвета с более высокой степенью окисления металла. Этим условиям удовлетворяет титан:



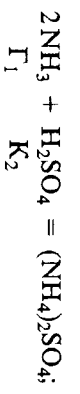
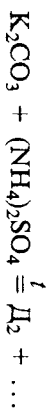
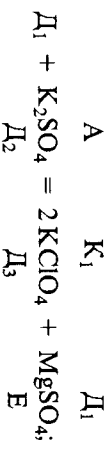
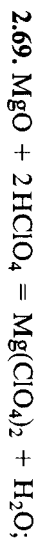
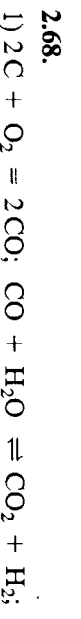
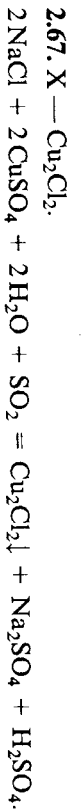
HgCl<sub>2</sub> растворяется в воде, но относится к малодиссоциированным соединениям.

**2.66.** Вычисляем эквивалентный объем озона в реакции окисления иолида:

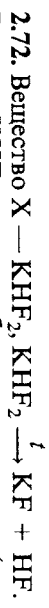


Вычисляем разницу количества веществ ионов I<sup>-</sup> в растворах после пропускания через первый раствор озонированного кислорода. В 1000 мл К-нормального раствора KMnO<sub>4</sub> содержится К-моль эквивалентов KMnO<sub>4</sub>. Следовательно,  $\frac{1000}{V_2} = \frac{K}{x}$ ;  $x = \frac{V_2 K}{1000}$ . Такое же количество вещества эквивалента озона прореагировало:

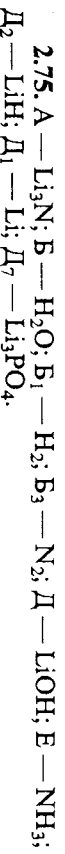
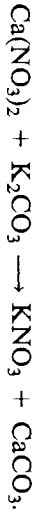
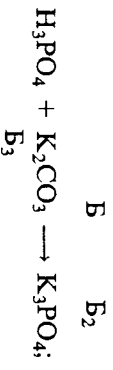
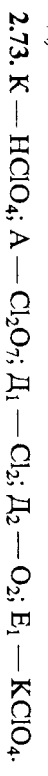
$$V(\text{O}_3) = \frac{11,2 V_2 K}{1000}; \quad \varphi(\text{O}_3) = \frac{11,2 V_2 K}{1000}.$$



**2.70.** Металл А — серебро, труднорастворимое в царской водке из-за нерастворимости хлорида серебра и некоторой склонности ионов Ag<sup>+</sup> к комплексообразованию с ионами Cl<sup>-</sup>. Следовательно, вещество X — AgO.



Раствор KHF<sub>2</sub> имеет слабощелочную реакцию (см. задачу 2.32). При электролизе раствора KF в HF образуется фтор: 2F<sup>-</sup> - 2e<sup>-</sup> → F<sub>2</sub> (анод).



**2.76.** Очевидно, цинк частично перешел в оксид и нитрид, а при последующем действии щелочи образовалась смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ . Поскольку цинк не полностью прореагировал, и, следовательно, находится в избытке, кислород и азот воздуха полностью перешли в  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ , причем соотношение суммарных количеств азота и кислорода в этих соединениях должно равняться их соотношению в воздухе. Следовательно, на 1 моль выделившегося аммиака в смеси после нагревания было  $K$  моль  $\text{ZnO}$  ( $K$ -молярное соотношение между кислородом и азотом в воздухе,  $K = 21/78$ ).

Из стехиометрических схем найдем массу цинка, который перешел в нитрид и оксид:



$$V(\text{NH}_3) = 0,01b \cdot d \text{ мл}; m_1(\text{Zn}) = 4,38 \cdot 10^{-5} \cdot b \cdot d \text{ г};$$

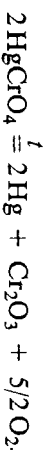


$$65,4 \cdot \frac{21}{78} \text{ г Zn} \rightarrow 22400 \text{ мл NH}_3 \quad \left| \quad m_2 = 7,68 \cdot 10^{-6} \cdot b \cdot d \text{ г} \right.$$

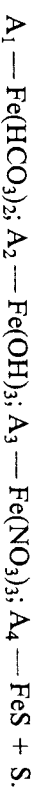
$$m_2 \text{ г Zn} \rightarrow 0,01b \cdot d \text{ мл}$$

Найдем массу свободного цинка, оставшегося в смеси после нагревания: 1 моль  $\text{Zn} \rightarrow 1$  моль  $\text{H}_2$ ;  $V(\text{H}_2) = b(1 - 0,01d)$ ;  $m_3(\text{Zn}) = 2,92 \cdot 10^{-3} b(1 - 0,01d)$ .

Масса исходной навески цинка составляет:  $m_0 = m_1 + m_2 + m_3 = 10^{-3} \cdot b(0,0438d + 7,86 \cdot 10^{-3}d + 2,92(1 - 0,01d)) = 10^{-6} \cdot b(22,46d + 2920)$ .



**2.78.** Карбонат  $\text{FeCO}_3$ ; газы  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4 \rightarrow \text{CO}_2; \text{O}_2; \text{NO}_2; \text{H}_2\text{S}$ ; соли:

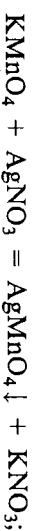


**2.79.** Азид аммония  $\text{NH}_4\text{N}_3$ .

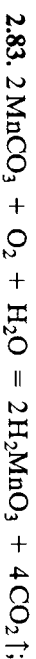
**2.80.**  $m = n$ :  $\text{HClO}, \text{HClO}_2, \text{HClO}_3, \text{HClO}_4$ ; аналогично  $m < n$ :



**2.81.**  $A \rightarrow \text{KMnO}_4; B \rightarrow \text{AgNO}_3; X \rightarrow \text{AgMnO}_4; D \rightarrow \text{Ag}; X_2 \rightarrow \text{KNO}_3.$



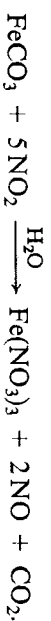
**2.82.** Состав кристаллогидрата:  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}.$



С углекислым газом во всех случаях будет проходить процесс:  $\text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .  $\text{SO}_2$  также будет образовывать гидросульфиты.  $\text{NO}_2$  будет растворять  $\text{ZnCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , так как при его гидролизе образуются ионы  $\text{H}^+$ :



$\text{Fe}^{2+}$  (но не  $\text{Mn}^{2+}$ ) будет частично окисляться до  $\text{Fe}^{3+}$ :



**2.84.** Рассмотрим силы, действующие на шар, поднимющийся со скоростью  $V$ . Выталкивающая сила по закону Архимеда определяется выражением  $n \cdot M_0 \cdot g$ , где  $n$  — число молей газа внутри оболочки;  $g$  — ускорение свободного падения;  $M_0$  — средняя молярная масса воздуха. В противоположную сторону (вниз) действует сила собственного веса оболочки шара, масса газа в шаре, равная  $n \cdot M_1 \cdot g$ , где  $M_1$  — молярная масса газа. Сила сопротивления воздуха  $K^1 V^2$  ( $K$  — по условию константа). Из условия стационарного движения шара следует, что  $m_0 \cdot g + M_1 \cdot n \cdot g + K^1 V_1^2 = M_0 \cdot n \cdot g$ . Аналогично, если шар опускается с постоянной скоростью, сила сопротивления воздуха принос выталкивающая сила уравновешиваются массой шара.

Разделим оба уравнения на  $n \cdot g$  и преобразуем их:

$$\begin{cases} m_0 + M_1 + \frac{K^1}{ng} V_1^2 = M_0, & \begin{cases} (M_0 - \frac{m_0}{n}) - \frac{K^1}{ng} V_1^2 = M_1, \\ \frac{m_0}{n} + M_2 = M_0 + \frac{K^1}{ng} V_2^2; \end{cases} \\ (M_0 - \frac{m_0}{n}) + \frac{K^1}{ng} V_2^2 = M_2. \end{cases}$$

Обозначив постоянную величину  $(M_0 - \frac{m_0}{n})$  через  $x$ , а  $\frac{K^1}{ng}$  через  $y$ , получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} x - yV_1^2 = M_1; \\ x + yV_2^2 = M_2. \end{cases}$$

Отсюда:

$$x = \frac{M_1 V_2^2 + M_2 V_1^2}{V_1^2 + V_2^2} = \frac{2 \cdot (3)^2 + 44 \cdot (2)^2}{9 + 4} = 14,9;$$

$$y = \frac{M_2 - M_1}{V_1^2 + V_2^2} = \frac{44 - 2}{9 + 4} = 3,23.$$

Для шара с неонем ( $M(\text{Ne}) = 20$ ):  $14,9 + 3,23V_3^2 = 20$ ;

$$V_3 = \sqrt{\frac{(20 - 14,9)}{3,23}} \approx 1,3 \text{ м/с}.$$



Поскольку система из двух шаров А и В зависла в воздухе,  $U = 0$  и можно найти среднее арифметическое значение молярных масс А и В:  $M_{\text{ср}} = x + y \cdot 0 = 15 : M(A) + M(B) = 30$ . Если один из газов гелий, то для другого  $M = 30 - 4 = 26$ . Это значение молярной массы соответствует ацетилену. Итак, шар с неоном будет опускаться со скоростью 1,3 м/с; газами А и В могли быть гелий и ацетилен. (Если предположить, что среди А и В есть метан или аммиак, получаем нереальное значение молярной массы второго газа.)

**2.85.** С п о с о б 1. Поскольку объем газа в каждом случае один и тот же, количества веществ газов согласно следствию из закона Авогадро также одинаковы. Значит, изменение массы колбы при переходе от воздуха к другому газу пропорционально изменению молярных масс:  $\Delta_1 = -0,611$ ;  $\Delta M_1 = -29$ ;  $\Delta_2 = -0,318$ ;  $\Delta M_2 = y - 29$ . Здесь  $x$  и  $y$  — молярные массы газов А и В. Отсюда

$$\frac{(x - 29) \cdot 0,611}{(y - 29) \cdot 0,318} ; \quad x - 29 = 1,92y - 55,7 ;$$

$$y = 0,52x + 13,9. \quad (1)$$

Если  $x = 2$  ( $\text{H}_2$ ), то  $y = 14,9$ , однако, такого газа нет. Если  $x = 4$  ( $\text{He}$ ), то  $y = 16$  ( $\text{CH}_4$ ). Покажем, что задача не имеет других решений, т.е. что отсутствуют газы со значением молярных масс  $4 < x < 29$ , удовлетворяющие уравнению (1). Следующими за гелием газам, которые легче воздуха, являются  $\text{CH}_4$  ( $M = 16$ ),  $\text{NH}_3$  ( $M = 17$ ),  $\text{Ne}$  ( $M = 20$ ),  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $M = 26$ ),  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M = 28$ ). Для первых трех случаев вычисленные значения  $y$  не соответствуют реальным газам. Формально подходит еще одна пара:  $\text{V}_2\text{H}_6$  и  $\text{N}_2$ , если учесть более точно  $M(\text{V}_2\text{H}_6)$ . Этот случай нереален, так как если предположить, что в колбе были диборан и азот (или  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ), то даже грубая оценка показывает, что в колбе должно находиться  $\approx 0,8$  моль газа. Но такая колба должна иметь объем около 20 л и никак не может весить около 100 г.

**С п о с о б 2.** Пусть масса пустой колбы с пробкой составляет  $m_0$ , а количество вещества газа в колбе  $n$  моль. Архимедова сила одна и та же во всех трех случаях, поэтому ею можно пренебречь. Тогда, обозначив молярные массы неизвестных газов через  $x$  и  $y$ , можно составить систему:

$$\begin{cases} m_0 + 29n = 112,350 \\ m_0 + xn = 111,739 \\ m_0 + yn = 112,032 \end{cases}$$

Мы имеем систему из трех уравнений с четырьмя неизвестными, из которой нельзя однозначно вычислить значения  $x$  и  $y$ , но можно выразить  $y$  через  $x$ . Для этого вычтем из первого уравнения второе и третье:

$$(29 - x)n = 0,611 ; \quad (29 - y)n = 0,318 ; \quad \frac{29 - x}{29 - y} = \frac{0,611}{0,318}.$$

Заключить решение можно предыдущим способом.

**2.86.** С п о с о б 1. Изменение массы колбы пропорционально изменению молярной массы при переходе от одного газа к другому (см. задачу 2.102). Тогда  $\Delta m_1 = 0,210$  г;  $-\Delta m_2 = 0,146$  г;  $-\Delta m_1 / \Delta m_2 = 1,44$ . Средняя молярная масса смеси воздуха с кислородом находится в пределах 29—32, значит, изменение молярной массы при переходе к  $\text{CO}_2$  составит 15—22. Тогда  $\Delta M$  при переходе к газу X составит  $|\Delta M| = (15 - 12) / 1,44 = 10 - 8$ . Отсюда можно вычислить, в каких пределах находится молярная масса неизвестного газа X:  $M_1(\text{max}) = 32 - 8 = 24$ ;  $M_2(\text{min}) = 29 - 10 = 19$ . Условие удовлетворяет только неон, так как фтороводород в газовой фазе находится в полимеризованном состоянии и имеет значительно большее значение молярной массы, чем вычисленное.

**С п о с о б 2.** Пусть масса колбы с пробкой составляет  $m_0$ , а средняя молярная масса смеси воздуха с кислородом —  $M_{\text{ср}}$ . Тогда можно составить систему:

$$\begin{cases} m_0 + n \cdot M_{\text{ср}} = a, \\ m_0 + n \cdot 44 = b, \\ m_0 + n \cdot x = c. \end{cases}$$

Вычитаем из второго уравнения первое и третье:

$$n(44 - M_{\text{ср}}) = b - a ; \quad n(44 - x) = b - c.$$

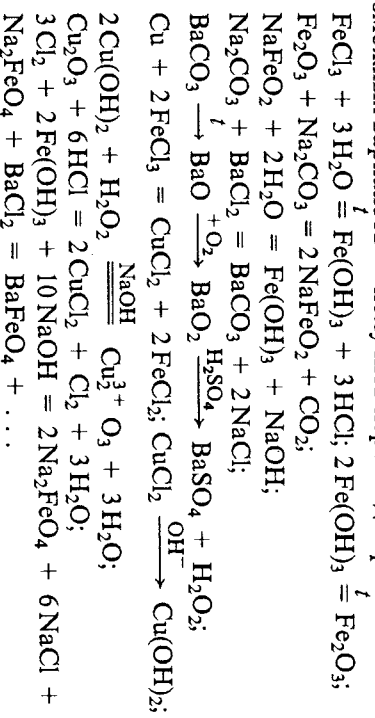
Выражаем  $x$  через  $M_{\text{ср}}$ :  $x = 1,695M_{\text{ср}} - 30,6$ . Находим предельные значения  $x$  ( $29 \leq M_{\text{ср}} \leq 32$ ):  $x_1 = 1,7 \cdot 29 - 30,6 = 18,6$ ;  $x_2 = 24$ .  $19 \leq M(X) \leq 24$ . Следовательно, условием удовлетворяет неон.

**2.87.** Предположим, что с насыщенным раствором  $\text{BaCl}_2$  реагирует кристаллогидрат  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Приняв, что в реакцию вступил 1 моль  $\text{BaCl}_2$  и 1 моль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , можно вычислить массу образовавшегося раствора и массу в нем хлорида железа(II). Массовая доля  $\text{FeCl}_2$  в полученном растворе будет меньше, чем 0,16. Следовательно, если реагируют растворы  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{FeSO}_4$ , массовая доля  $\text{FeCl}_2$  в полученном растворе будет еще меньше, что и требовалось доказать.

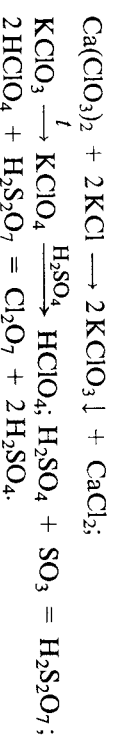
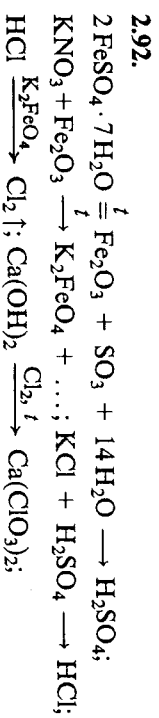
**2.88.** Разделением смесей получают благородные металлы (золото, платину, серебро, платиновые металлы), а также ртуть и серу. Фракционной перегонкой воздуха получают благородные газы, азот, кислород.

**2.89.**  $Al_2O_3$  поглощает воду вследствие адсорбции, а не связывает ее в химическое соединение, поэтому при поглощении даже небольшого количества воды поверхностные слои оксида алюминия насыщаются молекулами воды и гигроскопичность  $Al_2O_3$  сильно уменьшается, из-за чего резко ослабляется его осушающее действие. Для осушки водорода применяются практически все осушители, но следует помнить, что концентрированная серная кислота частично восстанавливается водородом. Для осушки аммиака лучше всего подходит щелочи (KOH, CaO), поскольку кислые осушители реагируют с  $NH_3$ , а другие образуют аммиакаты ( $CaCl_2$ ,  $CuSO_4$ ).

**2.90.** Проблема состоит в получении сильного окислителя. Один из возможных вариантов — получить пероксид бария:



**2.91.** В ряде случаев возможно восстановление осадка за счет углерода, входящего в состав фильтра, поэтому выделение весовой формы ведут в присутствии кислорода, например  $Fe_2O_3$ ,  $BaSO_4$ . В других случаях возможно окисление выделяемого вещества за счет воздуха, поэтому возникает обратная задача: свести к минимуму доступ кислорода к весовой форме, например при анализе сульфидов металлов.



**2.93.**

1. Катион соли восстанавливает  $H^+$  из  $H_2O$  до  $H_2^0$ :  
 $2VCl_2 + 2H_2O = 2V(OH)Cl_2 + H_2$ ; аналогично реагирует и  $CrCl_2$ .
2. Анион окисляет воду:  
 $4K_2FeO_4 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8KOH$ .
3. Анион восстанавливает  $H^+$  до  $H_2^0$ :  
 $NaN_2PO_2 + H_2O \xrightarrow{f} H_2 + NaN_2PO_3$ .
4. Происходит реакция диспропорционирования:  
 $K_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + K_2SO_4 + 1/2O_2$ .

**2.94.** Возьмем 1 л исходной смеси, тогда после сжатия ее объем составил 0,9 л. Если в этом объеме содержится  $x$  моль  $H_2$  и  $I_2$ , то  $x/0,9 = C_0$ , т. е.  $x = 0,9C_0$ . Следовательно, из 1 л смеси прореагировало  $0,1C_0$  моль  $H_2$  и  $I_2$ , а в результате реакции образовалось  $0,2C_0$  моль  $HI$ . Концентрация  $HI$  в полученной смеси составит:

$$\begin{aligned} C_2(HI) &= (C_1(HI) + 0,2C_0)/0,9; \\ K &= \frac{[HI]_2}{([H_2][I_2])} = \frac{(C_1(HI) + 0,2C_0)^2}{0,81C_0^2}. \end{aligned}$$

Вычисляем  $C_1(HI)$  из  $K_1$  и затем  $K_2$ :

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{C_1^2(HI)}{C_0^2}; C_1(HI) = C_0\sqrt{K_1}; \\ K_2 &= \frac{(C_0\sqrt{K_1} + 0,2C_0)^2}{0,81C_0^2} = (\sqrt{K_1} + 0,2)^2 0,81. \end{aligned}$$

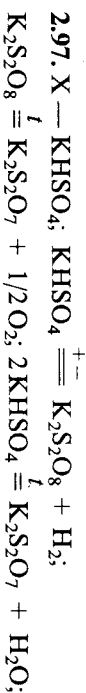
Теперь вычислим среднюю скорость реакции, которая в общем случае определяется изменением концентрации одного из веществ в единицу времени или точнее:  $\frac{dC}{dt}$ . Но это утверждение корректно лишь в том случае, если объем системы постоянен, иначе (в нашем случае) пришлось бы принять скорость реакции равной нулю:  $C_1(H_2) = C_2(H_2)$ . При сжатии 1 л системы ее средний объем составил 0,95 л. В исходной системе на 0,95 л приходилось 0,95  $C_0$  моль  $H_2$ , а в

$$\begin{aligned} \text{полученной} &= \frac{C_0 \cdot 0,95}{\Delta C} = 1,056 C_0 \text{ моль } H_2; \quad \Delta C = \frac{0,1056}{0,95}; \quad V_{\text{реак}} \approx \\ &\approx \frac{0,11}{\tau} \approx \frac{0,9}{\tau} \text{ моль} \cdot \tau^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

**2.95.** При растворении небольших порций гидроксида натрия в воде объем полученного раствора практически не отличается от объема воды (ионы  $Na^+$  и  $OH^-$  невелики по размерам и внедряются в структуру воды без изменения ее начального объема). По О. Я. Самойлову, эти ионы упорочны от структуры  $H_2O$ . Ионы  $K^+$  в отличие от ионов  $Na^+$  неупорочны, а разрушают структуру воды и в итоге объем раствора превышает исходный объем  $H_2O$ . Поэтому плотность растворов КОН меньше, чем растворов NaOH, согласно формуле  $\rho = m/V$ . Аналогично и плотность растворов KCl меньше, чем растворов NaCl.

**2.96.** Пусть в 100 г раствора NaOH содержится  $K$  г NaOH. Объем раствора (см. задачу 2.112) составит  $(100 - K) \text{ см}^3$ , а количество вещества NaOH в этом растворе —  $K/40$  моль. Составляем пропорцию и найдем молярную концентрацию NaOH:

$$\left\{ \begin{array}{l} (100 - K) \text{ см}^3 \text{ р-ра} \\ 1000 \text{ см}^3 \end{array} \right. \text{ р-ра} \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} K/40 \text{ моль NaOH} \\ x \text{ моль NaOH} \end{array} \right| x = \frac{25}{100 - K}.$$



**2.98.** 1) основная соль  $Mg(OH)ClO_3$ ; 2) кислая соль  $CaHPO_4$ ,  $NaHSO_4$ ; 3) двойная соль  $CaNaPO_4$ .



(см. также ответ на задачу 2.63).

**2.100.** Сульфат магния.

**2.101.** В данном случае мы рассмотрим применение диагональной схемы (квадрата Пирсона) для приближенного решения некоторых задач на получение раствора с определенной массовой долей растворенного вещества. Применительно к массивным долям квадрат Пирсона дает точное решение задачи, но применительно к плотностям растворов правильно диагональной схемы выполняются только в том случае, если величина плотности раствора находится в линейной

зависимости от массовой доли растворенного вещества. Решаем задачу с использованием квадрата Пирсона:

$$\begin{array}{ccc} 1,174 & & 0,103 \\ & \searrow & \nearrow \\ & 1,103 & \\ & \swarrow & \searrow \\ 1,00 & & 0,071 \end{array} \left. \begin{array}{l} 0,103 \\ 0,071 \end{array} \right\} \frac{0,103}{0,071} = \frac{x}{100 - x}.$$

Отсюда искомая масса раствора HCl с плотностью 1,174 составляет 59,2 г, объем — 50,4 мл, объем воды — 40,8 мл. Рассмотрим более строгое решение задачи. В растворе с плотностью 1,103  $\omega(HCl) \approx 21\%$ , значит, в этом растворе содержится 21 г HCl. Плотности 1,174 соответствует 35%-ный раствор HCl, следовательно, искомая масса раствора с  $\rho = 1,174$  составляет 21/0,35 = 60 г. Уточненное значение массы раствора HCl на 0,8 г больше значения, полученного по приближенной оценке. Относительная погрешность составляет примерно 1%. Рекомендуем читателю самостоятельно убедиться в том, что если бы в задаче речь шла о концентрированной серной кислоте, погрешность была бы значительно больше. Возможно применение квадрата Пирсона для приближенного решения следующей, например, задачи.

Какую массу натрия следует добавить к воде массой 40 г для того, чтобы образовался 5%-ный раствор NaOH?

В результате взаимодействия натрия с водой образовался раствор NaOH и выделился водород, но масса водорода значительно меньше общей массы раствора, и можно с достаточным приближением принять, что масса образовавшегося раствора равна сумме масс натрия и воды. Найдем массовую долю натрия в 5%-м растворе NaOH:

$$\omega\%(Na) = 100\% \cdot A_r(Na) \cdot \omega(NaOH) / M_r(NaOH) = 2,875 \%$$

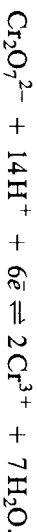
Составляем диагональную схему, условно приняв натрий за раствор с массовой долей 100%:

$$\begin{array}{ccc} 100 & & 2,875 \\ & \searrow & \nearrow \\ & 2,875 & \\ & \swarrow & \searrow \\ 0 & & 97,125 \end{array} \left. \begin{array}{l} 2,875 \\ 97,125 \end{array} \right\} \frac{2,875}{97,125} = \frac{x}{40}.$$

Следовательно, искомая масса натрия 1,18 г. Решим теперь задачу более точно, приняв, что требуется  $x$  моль Na. Тогда масса образовавшегося NaOH составит 40 $x$  г, масса выделившегося водорода —  $x$  г. Масса полученного раствора составит:  $(23x + 40 - x)$  г. По условию:  $\frac{40x}{(22x + 40)} = 0,5$ ;  $x = 0,0514$  моль, значит  $m(Na) = 1,18$  г.

2.102. В данном случае наиболее рационально воспользоваться законом эквивалентов. Пусть с неизвестным оксидом прореагировал раствор  $\text{HClO}_4$ , в котором содержится 1 моль  $\text{HClO}_4$ , тогда масса прореагировавшего оксида составила  $(x + 8)$  г, где  $x$  — молярная масса эквивалента неизвестного металла. Находим массу прореагировавшего раствора  $\text{HClO}_4$ :  $m(\text{r-ра}) = m_m(\text{HClO}_4)/0,337 = 301$  г. В результате реакции образовался раствор массой  $(301 + 8 + x)$  г. По условию  $309 + x = 301 \cdot 1,132 = 340,7$ ;  $x \approx 32$  (Cu). Цинк исключен, поскольку образовался окрашенный раствор. Уравнение реакции:  $\text{CuO} + 2\text{HClO}_4 = \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

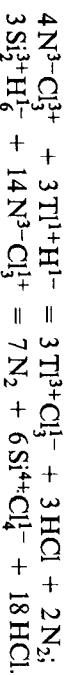
2.103. Стандартный электродный потенциал хлора практически не зависит от pH среды, так как  $\text{HCl}$  — сильная кислота и характер гидратации ионов  $\text{Cl}^-$  одинаков в кислой и щелочной среде. Поэтому  $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \text{const}$  при любом pH. Для всех кислородосодержащих анионов значение  $E^0$  сильно зависит от pH, поскольку, если такой анион является окислителем, в ходе реакции освобождаются атомы кислорода в степени окисления -2. Эти атомы в сильноокислой среде связываются с ионами  $\text{H}^+$  с образованием воды, причем эта стадия сильно экзотермическая. В щелочной среде концентрация ионов  $\text{H}^+$  ничтожно мала и атомы  $\text{O}^{2-}$  переходят в ионы  $\text{OH}^-$  по схеме:  $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ . Этот процесс термодинамически значительно менее выгоден, чем предыдущий. Поэтому любой кислородосодержащий окислитель проявляет более сильные окислительные свойства в кислой среде, чем в щелочной. Формально этот вывод вытекает из самого вида уравнения равновесия, например:



Ясно, что при понижении pH равновесие смещается вправо, а при повышении — влево. Можно предположить менее строгое, но более наглядное объяснение, почему соединения  $\text{Cr}^{3+}$  окисляются до соединений  $\text{Cr}^{6+}$  в кислой среде труднее, чем в нейтральной и щелочной: от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  значительно труднее оторвать электрон, чем от частиц  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , существующих в нейтральной и щелочной средах. Отсюда и возникает «парадокс» следующего типа: в сильноокислой среде дихромат окисляет  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$ , а в щелочной  $\text{Br}_2$  окисляет  $\text{Cr}^{3+}$  до хроматов. Факты подобного рода были хорошо известны химикам задолго до появления теории окислительно-восстановительных реакций и использовались в препаративных целях.

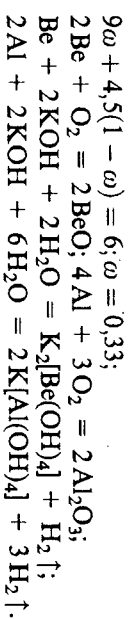
2.104. Сложность составления такой реакции заключается в том, что какой-то один из четырех элементов является наиболее электроотрицательным и его атомы также должны менять свою степень

окисления. Это возможно, если атомы элемента перешли в соединении с нижней возможной степенью окисления или же наоборот — перешли из нижней возможной степени окисления в промежуточную, соответствующую термодинамически устойчивому веществу. Первому случаю соответствует переход  $\text{O}^{1-} \rightarrow \text{O}^{2-}$ , а второму  $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{N}_2$ . Сама по себе каждая из этих возможностей вполне реальна, но по условию и наименее электроотрицательный элемент должен менять свою степень окисления. Второму случаю может удовлетворять взаимодействие  $\text{NCl}_3$  с галлидами, в которых элемент не проявляет свою наименьшую степень окисления, например:



Составить уравнение реакции, соответствующее второму случаю, значительно труднее, так как устойчивые пероксиды образуют металлы с постоянной валентностью, а атомы металла также должны изменить свою степень окисления. По-видимому (читателю предстоит выяснить возможность найти иной вариант), атомы металла с положительной степенью окисления восстановились в ходе реакции до свободного металла. Иной процесс, удовлетворяющий условиям, представляется невозможным. Тогда можно предложить решение, также основанное на окислении галлидов:  $5,5\text{Hg}^{2+}\text{O}_2^{1-} + \text{V}_4\text{H}_{10} = 5,5\text{Hg} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{V}_2\text{O}_3$ . Заметим, что данное решение является не совсем корректным, так как пероксид ртуты(II) — малустойчивое при обычных условиях вещество.

2.105. Если бы в сплаве был только алюминий, то согласно следствию из закона эквивалентов на 1  $n_3$  (Al) образовалось бы 1  $n_2$  ( $\text{H}_2$ ) или 11,2 л. Аналогично на 1  $n_3$  (Al) образовалось бы 17 г оксида, т. е. на 1 г оксида приходилось бы 0,7 г  $\text{H}_2$ ; реально же из сплава выделяется больший объем водорода. Следовательно, второй металл имеет меньше, чем алюминий, значение молярной массы эквивалента. Вычислим среднее значение эквивалентной массы металлов в сплаве:  $\frac{(x + 8)}{11,2} = \frac{4,2}{3,36}$ ;  $x = 6$ ;  $Z(\text{X}) < 6$ . Очевидно, это бериллий. Массовую долю Al в сплаве можно найти из уравнения:



2.106. Газом Г не мог быть кислород, так как только за счет выделения кислорода не могло произойти такое большое относи-

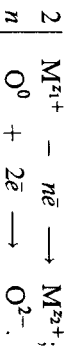
тельное уменьшение массы. Тогда можно предположить, что  $\Gamma$  — это  $\text{NO}_2$ , а в результате реакции произошло окисление металла до более высокой степени окисления. Запишем схему реакции:  $2M(\text{NO}_2)_2 = M_2\text{O}_n + 4\text{NO}_2$ . Поскольку  $12 = n + 8$ ,  $n = 4$ , т. е. образовался оксид  $\text{EO}_2$ . Найдем относительную атомную массу металла:

$$\frac{(x + 124) \cdot 2,356}{(x + 32) \cdot 1,145} \approx 55 \text{ (Mn)}.$$

Уравнение реакции:  $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{I} \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$ .

Аналогично можно показать, что газом  $\Gamma$  не мог быть  $\text{NO}$ .

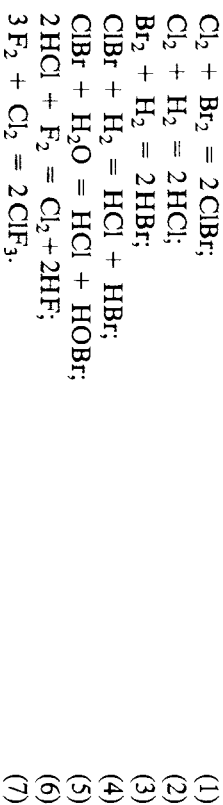
**2.107.** Возможно, что при пропускании через раствор кислорода происходил процесс окисления ионов металла до более высокой степени. В этой реакции кислород был окислителем, а ионы металла выступали в роли восстановителя. Запишем электронный баланс данной окислительно-восстановительной реакции:



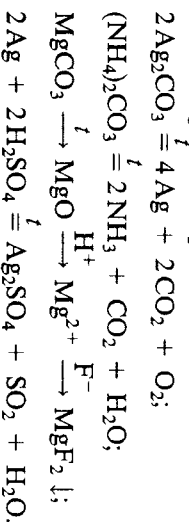
Из баланса следует, что на 2 моль металла поглощается 1 моль  $\text{O}$ . Составим пропорцию, обозначив через  $x$  значение относительной атомной массы металла:  $\frac{2x}{16} = \frac{m_0}{0,154m_0}$ ;  $x = 52n$ . При  $n = 1$ :  $x = 52$  (Cr). Другие варианты нереальны.



**2.108.** Из одновалентности элементов и формул простых веществ вытекает, что это галогены и водород. Из уравнения (7) следует, что вещества А и Х не являются водородом, а из уравнения (5) следует, что электроотрицательность (Е) Х больше, чем У, так как степень окисления У в  $\text{HOY}$  составляет +1, а из уравнения (5) следует, что У не Н. Следовательно,  $\text{Br}_2$  — водород. Из уравнения (5) следует, что электроотрицательность (Е) Х больше, чем У, так как степень окисления У в  $\text{HOY}$  составляет +1. С другой стороны, из уравнения (7) вытекает, что электроотрицательность А больше, чем Х, так как в межгалогенных соединениях меньшую валентность проявляет более электроотрицательный галоген. (Объясните самостоятельно, почему не может быть обратного положения.) Тогда получаем  $\text{E(A)} > \text{E(X)} > \text{E(Y)}$ . Учитывая, что иод — твердое вещество, можно идентифицировать неизвестные галогены: А — F; Х — Br; Y — Cl. Теперь можно полностью написать уравнения реакций:

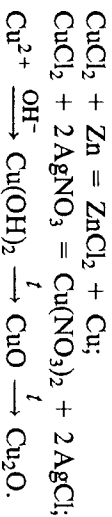


**2.109.** По описанию, твердым остатком, нерастворимым в соляной кислоте, является серебро, что дополнительно подтверждается наличием у серебра карбоната  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , разлагающегося при сильном прокаливании с образованием металла. (Никакой другой металл не может удовлетворять указанным условиям.) По массе серебра можно вычислить массу  $\text{CO}_2$  в смеси:  $\frac{0,782}{216} = \frac{x}{276}$ ;  $x = 1$  г. Следовательно, при прокаливании смеси двух средних карбонатов массой  $(3,3 - 1) = 2,3$  г образовался остаток массой  $1,260 - 0,782 = 0,478$  г. Ни один средний карбонат металла не дал бы при прокаливании такого значительного уменьшения массы (средние карбонаты ртуть неустойчивы). Отсюда можно сделать вывод, что в состав смеси входит карбонат аммония. Остаток после прокаливании мог представлять собой оксид металла, который в итоге превратился во фторид. Используя закон эквивалентов, найдем значение молярной массы эквивалента металла, учитывая, что эквивалентная масса фторида составляет  $\frac{9(X) + 19}{(9(X) + 8)}$ , а оксида  $\frac{9(X) + 8}{0,478}$ ;  $x = 12$ ;  $M(X) = 12$ . Искомым металлом является магний (при  $n = 4$   $M(X) = 48$ , но титан не образует среднего карбоната). По массе  $\text{MgO}$  можно вычислить массу  $\text{MgCO}_3$  в смеси:  $\frac{40}{0,478} = \frac{84}{x}$ ;  $x = 1$ . Масса  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в смеси составляет  $3,3 - 2 = 1,3$  г. Массовые доли  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в смеси соответственно составляют 30, 30 и 40%. Уравнения реакций:



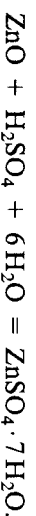
**2.110.** По описанию А — оксид металла, растворы хлорида и нитрата которого могут иметь различные окраски. Таким металлом может быть медь, что косвенно подтверждается образованием черного оксида при разложении гидроксида. Водные растворы солей

Cu(II) действительно могут иметь различную окраску в зависимости от природы комплексов, преобладающих в растворе. Неабзагленные растворы CuCl<sub>2</sub> имеют желтую или зеленую окраску из-за наличия в растворе недиссоциированных молекул CuCl<sub>2</sub> и комплексных ионов [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Растворы Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> имеют голубую окраску, так как гидратированные ионы меди [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> имеют голубой цвет, а комплексы ионов Cu<sup>2+</sup> с NO<sub>3</sub><sup>-</sup> не образуются. По условию, при внесении в раствор пластинки металла У выделяется медь, но масса пластинки не меняется. Следовательно, значение эквивалентной массы металла У мало отличается от соответствующего значения для меди. Если учесть, что гидратированные ионы металла У в растворе бесцветны, условно удовлетворяет только цинк (ионы железа, кобальта и никеля в растворе окрашены). Уравнения реакций:



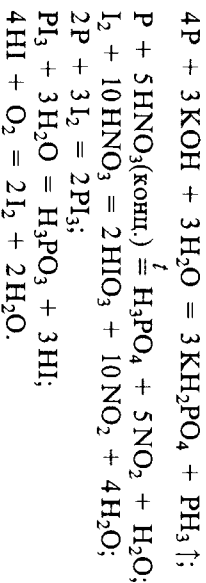
2.111. Вначале проанализируем условие задачи. Как в результате взаимодействия вещества А и раствора В может образовываться всего один продукт В? Куда делась вода из раствора Б? Вода могла прореагировать с А, иначе В является кристаллогидратом. Частично условно удовлетворяют многие вещества, например оксиды: CaO + H<sub>2</sub>O + xCa(OH)<sub>2</sub> = (x + 1)Ca(OH)<sub>2</sub>. Но такие оксиды сами реагируют с водой, что противоречит условию. Так же легко показать, что А не относится к гидроксидам. Следует обратить внимание на факт, что масса А, образующегося при прокаливании В, равна исходной массе А. Тогда можно исключить случаи, соответствующие взаимнодействию солей с кислотами и основаниями с образованием кислых и основных солей (хотя это можно сделать и по другим признакам). Остается еще одна возможность: оксид металла реагировал с раствором кислоты, а в результате реакции образовался кристаллогидрат соли, разлагающийся при сильном прокаливании с образованием исходного оксида. Теперь требуется установить, о каком оксиде и о какой кислоте идет речь. Поскольку нам известна масса воды, выделившейся при прокаливании В, можно вычислить ее массу в результате взаимодействия А и Б. Масса воды в растворе Б составляет 3,6 г, значит, при взаимодействии с В вещества А массой 2,713 г образуется 0,6 г H<sub>2</sub>O. 1 моль H<sub>2</sub>O образовался бы из 81,4 г А. Если металл в оксиде двухвалентен, значение его атомной массы составит ≈ 65. (Для валентностей 1 и 3 не получаем реального металла, удовлетворяющего условиям.) Итак, А — это Zn. Испол-

няя закон эквивалентов, можно найти молярную массу эквивалента кислоты, тогда получаем значение 49 г/моль. Следовательно, В — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сопоставив далее массу образовавшихся ZnSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O, окончательно получим, что В — ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, т. е. цинковый купорос:



2.112. В результате действия воды на вещество В могло выделиться водородное соединение, а по условию при его сжигании образуется простое вещество, твердое при обычных условиях. Таким водородным соединением мог бы быть подород. Тогда  $M_r(\Gamma^1) = 128/3,765 = 34$ . Такое значение  $M_r$  имеют сероводород и фосфин, но H<sub>2</sub>S реагирует со щелочами и не может быть продуктом взаимодействия серы со щелочами. Следовательно, А — фосфор, В — иод, Γ<sub>2</sub> — NO<sub>2</sub>, Γ<sub>1</sub> — PH<sub>3</sub>, Γ<sub>3</sub> — HI, В — P<sub>2</sub>.

Уравнения описанных реакций:

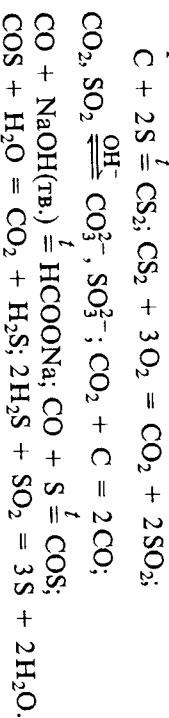


2.113. Поскольку в сухом остатке после выпаривания раствора была смесь NaNO<sub>3</sub> и X, причем соли X в смеси было значительно меньше, можно предположить, что катионы, входящие в состав X, связались с ионами OH<sup>-</sup> в мало растворимый в воде гидроксид, а анионы восстановились цинком. По описанию, выделилась смесь водорода и аммиака, значит сама соль — нитрат. Поскольку соответствующее основание не является нерастворимым, что следует из неполного осаждения, можно заключить, что это нитрат кальция — кальциевая селитра:

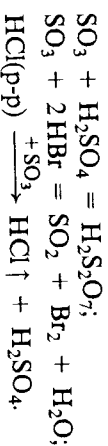


2.114. По условию, при сжигании В образуются 2 газа, а соответствующие этому бинарному соединению простые вещества являются твердыми при обычных условиях. Отсюда можно сделать однозначный вывод, что в условиях речь идет о сере и углеводе (другие твердые простые вещества не могут образовывать газообразные

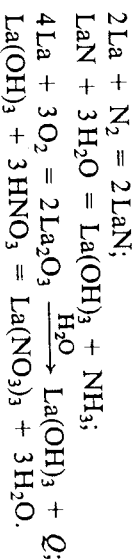
оксида). Далее расщепровка превращений не должна представлять затруднений, кроме одного момента: какой газ образуется при взаимодействии СО и серы? Если учтаться затрудняется сделать вывод о его составе, подсказкой могут стать известные продукты его гидролиза:  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .



**2.115.** Из описания вещества А можно предположить, что это кислотный оксид с сильным водоотнимающим действием. Кроме того, А — сильный окислитель, что следует из описания его взаимодействия с раствором НВг. Можно предположить, что в этом случае НВг выделяется за счет сильного водоотнимающего действия оксида, а еще один газ — за счет окислительного действия А (образуется газобразный продукт восстановления). Условием задачи удовлетворяет  $\text{SO}_3(\text{тв.})$ : при взаимодействии его с раствором НСl выделяется хлороводород и образуется серная кислота. При взаимодействии с раствором НВг будет выделяться смесь паров брома, сернистого газа и НВг. Уравнения реакций:



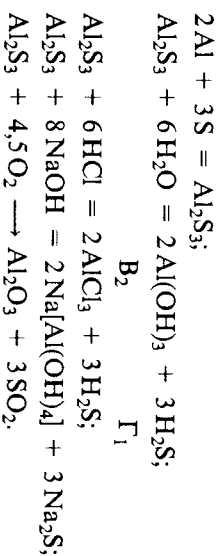
**2.116.** Из массы прореагировавшей азотной кислоты можно найти значение молярной массы эквивалента металла, учитывая, что эквивалентная масса оксида составляет  $\mathcal{E}(\text{оксида}) = \mathcal{E}(\text{X}) + 8(\text{г/моль})$ :  $(\mathcal{E}(\text{X}) + 8)/2,12 = 63/2,46$ ;  $\mathcal{E}(\text{X}) = 46,3$ . При  $n = 3$ ,  $\mathcal{A}(\text{X}) = 139$ . Это значение атомной массы соответствует лантану. Лантан (А) действительно образует оксид (В), реагирующий с водой с выделением большого количества теплоты. Теперь вычислим, какая масса В расходуется для получения 1 моль Г<sub>2</sub>:  $1,325/x = 0,194/22,4$ ,  $x = 153$ . Следовательно, вещество В — это нитрид лантана. Уравнения реакций:



**2.117.** Из условия следует, что В — соль, образованная катионами металла, соответствующий гидроксид которого амфотерен (растворение в кислотах и щелочах). Металл же является халькогеном (водородные соединения неметаллов III—V групп ПС не реагируют бы со щелочами так, как это описано в условии). Большинство солей такого типа либо не разлагается водой при обычных условиях, либо просто не растворимо в воде. Например, в реакциях обмена вместо сульфата хрома(III) образуется гидроксид, а полученный сухим путем  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  не гидролизуетс водой; с другой стороны,  $\text{ZnS}$  образуется по реакциям обмена и не растворим в воде. К немногочисленным исключениям относится сульфид алюминия. Подтвердить данное предположение можно расчетом масс реагирующих веществ.

*Примечание.* Теоретически не исключены варианты селенида и теллурида и, строго говоря, необходимо проанализировать, а затем исключить эти случаи. Однако такой «анализ» оказывается практически бесполезным для развития мышления учащихся, и в данном случае сузить круг поиска можно введением дополнительной информации в условие (например, атомы которых входят в состав А и В, находятся в одном периоде ПС, или дать какие-нибудь количественные данные о дальнейших превращениях веществ).

Итак, А — АI; В — S; В<sub>1</sub> — Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; В<sub>2</sub> — Al(OH)<sub>3</sub>. Уравнения реакций:



**2.118.** Из условия можно заключить, что Г<sub>1</sub> — это СО, а Г<sub>2</sub> — СО<sub>2</sub>. Тогда на последнем этапе карбонат превращается в оксид. Пусть масса исходного кристаллогидрата составляет 100 г, тогда в ходе превращения образовалось 70,4 г безводной соли X, 59,4 г карбоната и 30,8 г оксида. По соотношению масс оксида и кристаллогидрата можно установить, какой карбонат образовался.  $\mathcal{E}(\text{СО}_2) = 30 \text{ г/моль}$ . Составим пропорцию:

$$\frac{(30 + x)}{54,9} = \frac{(x + 8)}{30,8}; \quad x = 20 \text{ (Ca)}.$$

Следовательно, вещество В — СаСО<sub>3</sub>. Теперь вычислим число молей СО, выделившиеся при образовании 1 моль СаСО<sub>3</sub>:

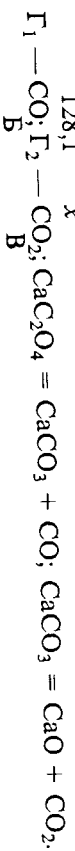
$$\frac{54,9}{100} = \frac{0,554}{x}; \quad x = 1 \text{ моль.}$$

Поскольку на 1 моль СаСО<sub>3</sub> выделилось 1 моль СО, то, следовательно, формула X — СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. Это оксалат кальция.

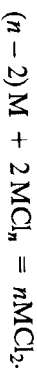


Теперь остается вычислить число молей  $\text{H}_2\text{O}$ , которое приходится в кристаллогидрате на 1 моль  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :  $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128,1 \text{ г/моль}$ .

$$\text{Тогда } \frac{70,4}{128,1} = \frac{29,6}{x}; \quad x = 54 \text{ г (3 моля). Отсюда: А — } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O};$$



**2.119.** Масса воды в растворе составляет 9 г, поэтому можно найти массу образовавшегося хлорида:  $x/(x+9) = 0,1152$ ;  $x = 1,172 \text{ г}$ . Масса образовавшейся соли равно на столько больше массы исходной, насколько уменьшилась масса пластинки А. Следовательно, происходило только растворение металла, но на пластинке он не осаждался. Известно, что в результате реакции образовался один продукт — хлорид А, поэтому прошедшую реакцию можно записать в следующем виде:



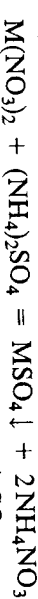
По условию, металл массой 0,172 г прореагировал с хлоридом  $\text{MCl}_n$  массой 1 г. Составим пропорцию, обозначив молярную массу

$$\text{металла М через } a: \frac{(n-2)a}{0,172} = \frac{2(a+35,5n)}{1}. \text{ Ясно, что } n > 2. \text{ Если } n = 4, \text{ не}$$

получаем реального значения  $a$ , при  $n = 3$   $a = 56$  (Fe). Уравнение реакции:



**2.120.** Пусть в прилигом растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 1 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержится  $x \text{ г H}_2\text{O}$ . По уравнению



1 моль  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  реагирует с 1 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , при этом 1 моль  $\text{MSO}_4$  выпадает в осадок. Поскольку ионы  $\text{M}^{2+}$  связываются в осадок, увеличение массы раствора на  $x$  г за счет воды из второго раствора и на 36 г за счет ионов  $\text{NH}_4^+$  компенсируется тем, что ионы  $\text{M}^{2+}$  выведутся из раствора. Тогда можно записать уравнение:  $x = M(\text{M}) - 2M(\text{NH}_4) = M(\text{M}) - 36$ . Очевидно, исходным нитратом не мог быть  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и даже  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , так как, например, для  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  величина  $x = 101$ , т. е. получается нереально большая массовая доля соли в растворе. Условно удовлетворяет только нитрат свинца (радий же, как радиоактивный элемент, можно из рассмотрения исключить). Другие катионы не соответствуют условно неразстворимости  $\text{MSO}_4$ . Значит,  $x = M(\text{Pb}) - 36 = 171$ . Вычисляем массовую долю  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в растворе:  $\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132/(132 + 171) = 0,436$ . Следует отметить, что ни один другой сульфат одновалентного металла не

удовлетворяет условию задачи, так как получается нереально большая массовая доля сульфата в растворе. (Например, если бы исходным сульфатом был  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , расчетное значение  $\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  составляло бы 33%, тогда как  $\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4)$  в насыщенном при обычных условиях растворе всего лишь 26%). Исходя из этого, условие данной задачи можно было бы сформулировать иначе:

Используя справочные данные о растворимости солей, доказать, что если в результате обменного взаимодействия растворов  $\text{A}_2\text{SO}_4$  и  $\text{B}(\text{NO}_3)_2$  и отделения образовавшегося осадка масса полученного раствора оказалась равной массе исходного раствора  $\text{A}_2\text{SO}_4$ , то массовая доля соли в исходном растворе составляет 44%.

**2.121.** Обозначим массовую долю ионов натрия в первом растворе через  $\alpha$ , а во втором — через  $\beta$ . Пусть к 1 г раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  прибавлено  $x \text{ г}$  раствора  $\text{NaHCO}_3$ , который реагирует по уравнению:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Найдем массу выделившегося углекислого газа из стехиометрической схемы: 1 моль  $\text{NaHCO}_3$  — 1 моль  $\text{Na}^+$  — 1 моль  $\text{CO}_2$ . В  $x \text{ г}$  раствора  $\text{NaHCO}_3$  содержится  $x\beta \text{ г}$  ионов  $\text{Na}^+$ , тогда  $m(\text{CO}_2) = 44\beta/23 \text{ г}$ . Масса полученного раствора составляет:  $m_2(\text{р-ра}) = 1 + x - 44x\beta/23$ . В этом растворе содержится  $(\alpha + \beta x) \text{ г}$  ионов натрия. По условию:

$$\frac{\alpha + \beta x}{1 + x - 44x\beta/23} = \alpha; \quad \alpha = \frac{\beta}{1 - 44\beta/23}. \quad (1)$$

Выразим  $\alpha$  и  $\beta$  через  $\omega_1(\text{NaHSO}_4)$  и  $\omega_2(\text{NaHCO}_3)$ :  $\alpha = 23\omega_1/120$ ;  $\beta = 23\omega_2/84$ . Подставим значения  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнение (1), получим после элементарных преобразований:  $\omega_1 = \frac{84 - 44\omega_2}{120\omega_2}$ .

**2.122.** Данная задача относится к типичным задачам-ловушкам. Допустим, формула кислоты  $\text{H}_n\text{X}$ , тогда уравнение нейтрализации имеет вид:



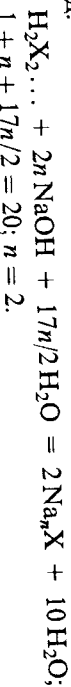
В растворе  $\text{NaOH}$  на 1 моль  $\text{NaOH}$  приходится  $17/4$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ , поэтому условие задачи можно связать с уравнением следующим образом:



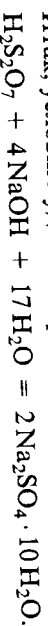
Решение уравнения дает дробное значение  $n$ :  $1 < n < 2$ . На первый взгляд, задача не имеет решения. Однако мы не учли возможность того, что на нейтрализацию 1 моль  $\text{NaOH}$  кислоты может потребо-



ватся большее число молей NaOH, чем  $n$  (число атомов натрия в соли), если мы имеем дело с изополикилотой, т. е. такой, которую можно условно рассматривать как сочетание оксида и кислоты. В простейшем случае уравнение нейтрализации такой кислоты имеет вид:



$1 + n + 17n/2 = 20; n = 2.$   
Итак, условно удовлетворяет пиросульфатная кислота:



**2.123.** В растворе могли протекать самые разные процессы, например:  $CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3$ ;  $BaCO_3 \rightarrow BaSO_4$ ;  $NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4$ . Вычислим начальные количества веществ  $BaCO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$  при  $n_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль,  $n_2 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль,  $n_3 = 25 \cdot 10^{-3}$  моль,  $n_4 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль. В данном случае нет необходимости анализировать возможные варианты взаимодействия ионов  $H^+$  и  $OH^-$  образуется шестая тем, что при взаимодействии ионов  $H^+$  и  $OH^-$  образуются практически недиссоциирующее вещество — вода, а при связывании ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  — нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария. Если щелочь окажется в избытке, то, кроме того, ионы  $Cu^{2+}$  свяжутся в  $Cu(OH)_2$ . Поскольку  $n(BaCO_3) < n(CuSO_4) + n(H_2SO_4)$ , все ионы  $Ba^{2+}$  будут найдены в осадке. Вычисляем количества веществ, оставшихся в растворе ионов:

$$n(OH^-) = n(NaOH) - 2n(H_2SO_4) = 25 - 8 - 10 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(SO_4^{2-}) = n(H_2SO_4) + n(CuSO_4) - n(BaCO_3) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(CO_3^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(Na^+) = 25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

$$\text{Проверка: } n(Na^+) = n(OH^-) + 2n(CO_3^{2-}) + 2n(SO_4^{2-}). 25 = 25.$$

Итак, в образовавшейся смеси будут находиться следующие вещества:  $Na_2CO_3$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль),  $Na_2SO_4$  ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль),  $NaOH$  ( $7 \cdot 10^{-3}$  моль). Вычисление массовой доли каждого вещества в смеси уже не представляет никакой сложности. Заметим, что нам пришлось анализировать относительно простой случай, когда щелочь находилась в избытке. Ситуация была бы значительно более сложной, если бы, во-первых, соотношение кислоты и щелочи было бы промежуточным между образованием  $Na_2CO_3$  и  $H_2CO_3$  ( $CO_2 + H_2O$ ), а, во-вторых, ионов  $SO_4^{2-}$  не хватило бы на полное связывание ионов  $Ba^{2+}$ .

**2.124.** В растворе  $Na_2SO_3$  имеет слабощелочную реакцию, а при окислении переходит в  $Na_2SO_4$ , в растворе которого  $pH \approx 7$ . Поэтому

при хранении раствора  $Na_2SO_3$  на воздухе его  $pH$  будет понижаться. На первый взгляд, те же зависимости будут наблюдаться и в растворе  $FeSO_4$ , поскольку при окислении солей  $Fe^{2+}$  образуются соли  $Fe^{3+}$ , а соли  $Fe^{3+}$  гидролизуются сильнее, чем соли  $Fe^{2+}$  (т. к.  $Fe(OH)_3$  значительно более слабое основание, чем  $Fe(OH)_2$ ). Однако в растворе не хватает ионов  $SO_4^{2-}$  на связывание ионов  $Fe^{3+}$  в соль, поэтому в итоге будет образовываться основная соль:



Из-за этого  $pH$  раствора будет повышаться за счет выведения ионов из раствора в малорастворимую основную соль. Отметим, что если анион соли окисляется до простого вещества,  $pH$  раствора повышается за счет образования щелочи ( $K_2S$ ,  $KI$ ). С другой стороны, понижение  $pH$  раствора соли может быть следствием не только окисления соли, но и поглощения углекислого газа ( $Na_2S$ ,  $K_2CO_3$ ), разложения соли в растворе и т. д.

**2.125.** Вычисляем количества веществ  $H_2O$ ,  $HCl$  и  $O_2$  в исходной смеси:

$$n(H_2O) = (1 - W) \cdot m(p-ra)/M(H_2O) = 0,71 \cdot 12,7/18 = 0,5 \text{ моль};$$

$$n(HCl) = W \cdot m(p-ra)/M(HCl) = 0,29 \cdot 12,7/36,5 = 0,1 \text{ моль};$$

$$V_0(O_2) = V \cdot \varphi(O_2) \cdot T_0/T = 1 \cdot 0,2 \cdot 273/293 = 0,19 \text{ л};$$

$$n(O_2) = 0,19/22,4 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку для данной реакции  $K = 1$ , можно записать:

$$K = \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^4 \cdot [Cl_2]^2 \cdot [H_2O]^2} = [O_2] \cdot [HCl]^4.$$

По условию  $n(HCl) \gg n(O_2)$ , поэтому в смеси после установления равновесия  $[HCl] \approx n(HCl)$ , так как по реакции на 1 моль  $HCl$  расходуется всего лишь 0,25 моль  $O_2$  (если не ввести такого упрощения, придется решать уравнение пятой степени). Если в результате образовался хлор в количестве  $x$  моль, равновесные концентрации остальных веществ составят:

$$[H_2O] = x + n(H_2O) \approx n(H_2O) \approx 0,5; [HCl] \approx 0,1;$$

$$[O_2] = (8 \cdot 10^{-3} - 0,5x).$$

Решаем уравнение:  $x^2(0,5)^2 = (8 \cdot 10^{-3} - 0,5x) \cdot 0,1^4$ ,  $x = 2 \cdot 10^{-4}$  моль. Вычисляем парциальное давление хлора, используя уравнение Менделеева—Клапейрона:

$$p(Cl_2) = n(Cl_2)/V = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 8,31 \cdot 873/10^{-3} = 1,45 \text{ кПа}.$$

2.126. В зависимости от количества вещества прибавленной серной кислоты могла образоваться смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , сульфат или смесь сульфата с гидросульфатом.  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$ , поэтому если бы серной кислоты хватило на полное превращение карбоната в сульфат, отношение масс остатка после прокаливании и исходного карбоната было бы не меньше 142/106, или 1,34. В данном случае  $m_2/m_1 = 1,212$ . Следовательно, карбонат натрия оказался в избытке, поэтому в сухом остатке мы имеем смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Пусть в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  величина  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = x$  моль. Тогда в итоге образовалось  $x$  моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,02$  моль;  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,02 - x)$ . Следовательно,  $142x + (0,02 - x)106 = 2,57$ . Решив уравнение, получим  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0125$  моль. Молярная концентрация раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составит  $C = n/V = 0,0125/0,01 = 1,25$  моль/л. Имелось ли решение задачи при условии, что  $m_2/m_1 > 1,34$ ? Да, но только в определенном интервале значений  $m_2/m_1$ . Действительно, при наличии избытка раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образовался бы раствор гидросульфата натрия. При прокаливании гидросульфат перешел бы в пиросульфат по уравнению:  $2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Вычислим  $m_2/m_1$ , предположив, что весь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  перешел в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Тогда  $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7) = 222 \text{ г/моль}$ ;  $m_2/m_1 = 222/106 \approx 2,09$ . Следовательно, при значениях  $1,34 \leq m_2/m_1 < 2,09$  задача имеет решение. Но если  $m_2/m_1 \geq 2,09$ , мы смогли бы только оценить минимальную концентрацию серной кислоты в растворе.

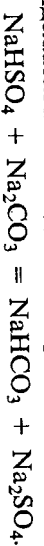
2.127. Пусть масса раствора  $\text{NaHSO}_4$  составляет  $y$  г, а  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  —  $x$  г. Допустим,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  полностью прореагировал с  $\text{NaHSO}_4$  по уравнению:



В растворе  $\text{NaHSO}_4$ :  $m(\text{Na}^+) = 0,05 \cdot 23y/120 = 9,58 \cdot 10^{-3}y$ . В растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $m(\text{Na}^+) = 4,34 \cdot 10^{-2}x$ . Масса выделившегося  $\text{CO}_2$  составляет:  $m(\text{CO}_2) = 4,151 \cdot 10^{-2}x$ . Решаем систему:

$$\begin{cases} 0,9585x + y = 700; \\ 9,583 \cdot 10^{-3}x + 4,34 \cdot 10^{-2} \cdot y = 16,87. \end{cases}$$

Решение системы дает  $y = 422$ ,  $x = 292,5$ . Однако эти массы растворов содержат 0,176 моль  $\text{NaHSO}_4$  и 0,279 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , следовательно, гидросульфата не хватает на взаимодействие с выделением  $\text{CO}_2$ . Тогда можно предположить, что  $\text{CO}_2$  вообще не выделялся и взаимодействие произошло по уравнению:



В этом случае система уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} x + y = 700, \\ 9,583 \cdot 10^{-3}x + 4,34 \cdot 10^{-2}y = 16,87. \end{cases}$$

Отсюда  $y = 300$ ,  $x = 400$ . Следует заметить, что для приготовления раствора надо прибавлять небольшими порциями раствор  $\text{NaHSO}_4$  к  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , но не наоборот (во избежание выделения  $\text{CO}_2$ ).

## ГЛАВА 3

### ЗАДАЧИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

#### Углеводороды и их производные

- 3.1. Низкую химическую активность алканов обычно объясняют тем, что это насыщенные соединения, в молекулах которых есть прочные и малополярные связи С—Н. Силаны  $Si_nH_{2n+2}$ , как и алканы — насыщенные соединения, а связи Si—H еще менее полярны, чем С—Н. Однако силаны в отличие от алканов вступают в различные химические взаимодействия, в том числе и с ионными реагентами, например с водой и т. д. Чем это можно объяснить?
- 3.2. Спектры протонного парамагнитного резонанса (ПМР) позволяют различать в молекуле структурно неэквивалентные атомы водорода. Например, в спектре ПМР пропана есть два сигнала: от протонов  $CH_2$ -группы и от протонов  $CH_3$ -группы. Каким может быть строение углеводорода с массовой долей углерода 84,4%, в ПМР-спектре которого есть только два пика?
- 3.3. Почему изомеры алканов с нормальной углеводной цепью кипит при более высокой температуре, чем разветвленные изомеры?
- 3.4. Требуется получить 2,2-диметилбутан из бромметана и бромэтана, используя комбинацию реакций Вюрца и реакций селективного бромирования. Какой путь синтеза требует наименьшей затраты реактивов?
- 3.5. При сжигании 1 л метана и 1 л этана (н.у.) выделяется соответственно 39,7 и 69,6 кДж теплоты. На основании этих данных выведите формулу теплотворной способности алкана  $C_nH_{2n+2}$  (кДж). Используя выведенную формулу, вычислите теплоту сгорания бензина, а также порядок массы воды, которую можно нагреть до кипения, используя смесь пропана и бутана массой 15 кг, если КПД составляет 50%.
- 3.6. При хлорировании смеси *n*-бутана и изобутана при 300°C образовалась смесь монохлорпропановых, омыление которой дало смесь спиртов с массовой долей *n*-бутанола 0,152. Вычислите объемную долю *n*-бутана в исходной смеси. (При указанной температуре соотношение между скоростями заме-

щения водородных атомов при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1 : 3,25 : 4,3.)

- 3.7. Почему для хлорметана возможна реакция
- $$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl,$$
- тогда как для хлорсилана она протекает в обратном порядке?
- 3.8. Почему в процессе фотохимических реакций бромирования изопентана и хлорирования изопентана при большом избытке углеводорода в первом случае образуется только один изомер бромпентана, а во втором — смесь хлорпентанов?
- 3.9. Привести пример простейшего алкана, для которого значение относительной молекулярной массы, округленное до целого числа, — нечетное число.
- 3.10. Смесь продуктов крекинга изобутана (метан, водород, пропан и бутен) пропустили через раствор брома, а при сжигании остатка соотношение масс  $CO_2$  и  $H_2O$  составило 0,624 : 1. Вычислите объемные доли газов в смеси.
- 3.11. В результате сжигания смеси равных объемов двух газообразных при обычных условиях углеводородов образовались  $CO_2$  и  $H_2O$  в массовом отношении 2,095 : 1. Вычислите относительную плотность исходной смеси по водороду.
- 3.12. Синтез-газ ( $CO + H_2$ ) получают взаимодействием метана с парами воды, углекислым газом или кислородом при высокой температуре. В каких случаях процесс является экзотермическим, а в каких — эндотермическим? (При решении не использовать табличных значений энтальпий образования соединений.)
- 3.13. Смесь трех неизвестных неизомерных углеводородов сожгли и получили *a* г  $CO_2$  и *b* г  $H_2O$ . Можно ли на основании этих данных однозначно установить количественный состав смеси, если помимо этого заданы: масса смеси; объем смеси при температуре *T* и давлении *P*. Составьте программу вычисления состава смеси на программируемом микрокалькуляторе.
- 3.14. Если смешать газообразные при обычных условиях вещества X и Y в объемном соотношении *a* : *b* (*a* > *b*), на сжигание образовавшейся смеси требуется 10-кратный объем воздуха, и в итоге образуются  $CO_2$  и  $H_2O$  в массовом соотношении

1,222 : 1. Если же смешать X и Y в объемеюм соотношении  $b : a$ , на сжигание требуется более чем 30-кратный объем воздуха. Назовите вещества X и Y, предложите способы получения возможно более чистых X и Y из метанола и веществ, доступных для школьной лаборатории.

3.15. Почему с ростом числа атомов углерода в молекуле число возможных изомеров у алкинов больше, чем у алканов, но меньше, чем у алкенов, даже если не учитывать геометрическую изомерию?

3.16. Для каких значений числа атомов углерода в молекуле число возможных изомерных алкинов равно числу алканов и вдвое меньше числа изомерных алкенов (с учетом E-Z-изомерии)?

3.17. Если при одинаковых условиях гидрировать раздельно этилен и ацетилен, то за определенное время степень гидротенизации этилена превышает соответствующую величину для ацетилена. Если же гидрировать их смесь, то в первую очередь гидрируется ацетилен. При гидратации смеси этилена и пропилена в первую очередь гидрируется этилен. Объясните эти явления.

3.18. В каких случаях присоединение водородосодержащих соединений к алкенам и их производным идет против правила Марковникова?

3.19. Одним из продуктов летидрирования углеводорода X с  $\omega(C) = 0,846$  является углеводород Д. При окислении Д образуются два кетона: А и В, в каждом из которых, согласно спектроскопическим данным, есть только два вида структурно эквивалентных атомов водорода. Каково строение углеводорода Д? Установите также структуру X и подтвердите ее путем синтеза этого углеводорода из искусного альдегида и неорганических веществ.

3.20. Три изомера дихлорэтиленов имеют дипольные моменты: 0, 1,7 и 2,5 (Д). Каково строение каждого из них?

3.21. Этилен гидрируется легче других алкенов, но присоединение галогенов и галогеноводородов протекает легче для гомологов этилена, чем для  $C_2H_4$ . Объясните эти факты.

3.22. Порцию алкена массой 0,95 г, имеющего относительную плотность по воздуху  $D \approx 3,4$ , окислили раствором перманганата

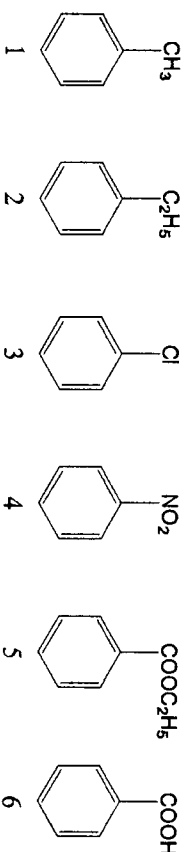
калия в кислой среде. Раствор содержал 1,58 г  $KMnO_4$ . На титрование избытка непрореагировавшего перманганата израсходовалось 50 мл 1,34%-го раствора оксалата натрия. Установите строение алкена, напишите уравнения реакций.

3.23. Почему ацетилен в отличие от алканов и алкенов способен легко замещать атомы водорода на атомы металлов, но образует при этом либо взрывчатые, либо очень неустойчивые соединения?

3.24. Покажите, что если среди продуктов окисления диенового углеводорода перманганатом калия в кислой среде есть двухосновная кислота с молярной массой большей, чем молярная масса исходного диена, то среди прочих продуктов есть  $CH_3COOH$  или  $HOOC$  (либо продукты окисления  $HOOC$ ).

3.25. Углеводород X с массовой долей углерода 93,8% образует бесцветные кристаллы, растворимые в бензоле, но нерастворимые в воде и спирте. Гидрируется X лишь при  $280^\circ C$  и под высоким давлением, но не дает типичных реакций для непредельных соединений. Каково может быть строение X, если, согласно спектроскопическим данным, в молекуле X есть три группы структурно эквивалентных атомов водорода?

3.26. Вещества 1—6 вступают в реакцию электрофильного замещения с бромом при наличии избытка вещества (т. е. предпологается образование только монобромпроизводного):



Расположите вещества в порядке возрастания массовой доли выхода *пара*-изомера и дайте пояснения.

3.27. Укажите преимущественное направление реакции при бромировании по механизму электрофильного замещения *м*- и *п*-фтортолуолов.

3.28. В результате сжигания порции смеси одинаковых объемов

газообразных (при 20°C) углеводородов образовалось 1,98 г  $\text{CO}_2$  и 0,99 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Установите формулы входивших в смесь углеводородов.

3.29. Порцию раствора углеводорода X в дихлорэтане сожгли в избытке кислорода. В результате конденсации продуктов сжигания до обычных условий образовался раствор соляной кислоты и углекислый газ в массовом соотношении 1:3,1. На титрование порции кислоты массой 0,33 г израсходовалось 33,2 мл 0,1 M раствора КОН. Установите количественный и качественный состав исходного раствора, если известно, что он не дает типичных реакций на неперделельные соединения.

3.30. Углеводород X с  $T_{\text{кип}} \approx 85^\circ\text{C}$  обесцвечивает растворы бромной воды и перманганата калия, образует осадки с солями  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ . При присоединении брома к X образуются продукты  $\text{X}_2$  и  $\text{X}_3$ , в которых  $\omega(\text{Br})$  составляет 80,4 и 80%. Селективное гидрирование X дает углеводород  $\text{X}_4$ , одним из продуктов окисления которого дихроматом калия в кислой среде является янтарная кислота. В молекуле X есть только две группы структурно эквивалентных атомов водорода. Установите строение X и предложите способ получения X из доступных веществ.

3.31. При тетрамеризации алкена A с линейной структурой молекулы образуются углеводород B с относительной плотностью паров по водороду  $\approx 85$ . При взаимодействии B с бензолом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется вещество  $\text{B}_1$  — основа производства ПАВ. При сульфировании  $\text{B}_1$  образуется соединение  $\text{B}_2$ , натриевая соль которого используется как основа в производстве многих детергентов (ПАВ). Назовите все вещества, напишите уравнения реакций. В чем недостатка использования ПАВ, в состав которых входят фрагменты типа B,  $\text{B}_1$  и  $\text{B}_2$ ?

3.32. Углеводород X с массовой долей углерода 88,9% реагирует с бромом, причем при избытке брома на 3,12 г X расходуется 9,24 г брома. При пропускании X с водородом над платиновым катализатором образуется углеводород  $\text{X}_2$  с массовой долей углерода 90,6%. Озонолиз X дает формальдегид и соединение  $\text{X}_3$ , окисление которого при нагревании с перманганатом калия дает вещества  $\text{X}_4$  с массовой долей кислорода 50,5%. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций. Предложите способ получения X из этанола.

## Кислородсодержащие органические соединения

3.33. Каких веществ  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$  с одним и тем же значением  $n > 10$  существует больше, альдегидов или кетонов?

3.34. Почему для большинства неорганических кислот каждая последующая константа диссоциации на несколько порядков меньше предыдущей, тогда как для ряда органических кислот различие в величинах  $K_1$  и  $K_2$  не столь велико?

3.35. Органическое вещество X, не обладающее восстановительными свойствами, представляет собой окрашенную жидкость с температурой кипения  $\approx 90^\circ\text{C}$ . По результатам количественного анализа определены массовые доли элементов в X: C — 55,8%; H — 7%; O — 37,2%. Можно ли на основании этих данных однозначно установить строение X?

3.36. При нагревании водных растворов газообразных при обычных условиях веществ  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  образуется твердое вещество X, впервые синтезированное А. М. Бутлеровым. Это вещество находит применение в медицине и в быту. В результате нитрования X образуется взрывчатое вещество  $\text{X}_2$ , а при взаимодействии раствора  $\Gamma_1$  с уксусным альдегидом образуется многоатомный спирт  $\text{X}_3$ , нитрование которого также дает взрывчатое вещество  $\text{X}_4$ . Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

3.37. Почему липольный момент этиленгликоля резко возрастает при повышении температуры в отличие от  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ?

3.38. Определение различными методами молекулярной массы органического вещества X, в состав которого входят углерод, водород и кислород, дает неидентичные результаты — от 75 до 150. Например, определение  $M_r$  по плотности паров дает значения, сильно зависящие от температуры и давления. Можно ли предположительно установить строение вещества X на основании этих данных?

3.39. В органическом веществе по данным количественного анализа содержание элементов составляет: C — 0,6102; H — 0,1186; O — 0,2712. В спектре ПМР вещества есть только два пика. Можно ли на основании этих данных однозначно установить строение вещества?

3.40. В составе легко полимеризующихся веществ Д и В, молярные массы которых меньше 100, входят элементы С, Н и О, причем массовая доля углерода в каждом из них составляет  $\omega(C) = 0,5$ . Раствор Д имеет кислую реакцию, реагирует с раствором соды с выделением  $\text{CO}_2$ , обеспечивает бромную воду. Вещество В не дает этих реакций, а также реакций на альдегидную группу, но уже при слабом нагревании присоединяет воду, переходя в А. Вещество Д присоединяет воду только в присутствии некоторых катализаторов, например серной кислоты, в результате реакции также образует А. Вещество В очень легко реагирует с веществами, содержащими подвижный атом водорода (например, аминами, спиртами), а Д реагирует с амальгамой натрия, легко вступает в реакции присоединения. Назовите вещества Д и В, обоснуйте однозначность решения.

3.41. В кристаллогидрате некоторой кислоты массовые доли элементов составляют: С — 26%, Н — 4,5%, О — 69,6%. На титрование 128 г 1%-го раствора кристаллогидрата израсходовано 13,9 мл 1 М раствора КОН. Определите формулу кристаллогидрата.

3.42. Органическое вещество X восстанавливается при нагревании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , обеспечивает растворы  $\text{Br}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ , реагирует с раствором карбоната калия с выделением  $\text{CO}_2$ . Сжигание 0,778 г X дает 1,756 г  $\text{CO}_2$  и 0,539 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество легко окисляется дихроматом калия, при этом образуется только один продукт — янтарная кислота. Определите строение X.

3.43. Между веществами А и В возможны взаимные переходы: 
$$\text{A} \xrightleftharpoons[\text{[O]}]{\text{[H]}} \text{B}$$
 Взаимодействие А и В в присутствии катализатора приводит к образованию соединения Д, представляющего собой жидкость с фруктовым запахом. Массовые доли элементов в соединении Д составляют: С — 61%, Н — 11,9%, О — 27,1%. Соединение Д устойчиво при обычных условиях к растворам щелочей, а взаимодействие его с водой в присутствии кислот приводит к образованию исходных веществ А и В. Определите строение Д.

3.44. Предложите способ получения муравьиной кислоты, некарбок- сильный атом водорода в молекуле которой заменен на атом дейтерия, исходя из формулы тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$ . Способ

должен предусматривать регенерацию дейтерия, т. е. его обратное превращение в  $\text{D}_2\text{O}$  из всех побочных продуктов.

3.45. В результате сжигания смеси массой 1,64 г муравьиной кислоты и одноосновной кислоты X образуется 2,2 г  $\text{CO}_2$  и 0,72 г  $\text{H}_2\text{O}$ . На титрование такой же навески X расходуется 30 мл 1 М раствора КОН. Установите строение X для следующих случаев: а) кислота X реагирует с бромной водой, используется для получения полимеров; б) кислота X не реагирует с реактивами на непредельные соединения, при ее окислении образуется вещество, используемое для получения полимеров. Для каждого случая предложите способ синтеза X из дешевых продуктов переработки нефти или каменного угля.

3.46. При восстановлении органического вещества X образуется глицоль А, который при дегидратации дает углеводород Б, использующийся для получения важной группы полимеров. При дегидратации X образуется соединение Х<sub>2</sub>, а окисление Х<sub>2</sub> в жестких условиях приводит к образованию смеси широко используемых кислот — одно- и двухосновной. Назовите все вещества, предложите способ получения X.

3.47. В результате окисления органического вещества X следующего состава: С — 53,5%; О — 35,6%; Н — 11,1%, в жестких условиях образуется главным образом один продукт — одноосновная карбоновая кислота. Вещество X растворяет осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , реагирует с натрием. Установите строение X, предложите способ его получения.

3.48. Используя таблицу энергии связи (см. приложение), оцените теплоту изомеризации енолов в альдетины или кетоны.

### Разные задачи

3.49. На сжигание смеси трех газов (объемные доли их в смеси одинаковы) требуется равный объем кислорода; в результате образуются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  в массовом соотношении 1 : 7,33 : 3,56. Найдите возможные варианты качественного состава исходной смеси. Можно ли однозначно установить формулу вещества X на основании следующих данных: в состав X входит не более четырех элементов; среди этих элементов нет кремния, кислорода и металлов; при сжигании порции безводного вещества образовались  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в массовом соотноше-

нии 0,92 : 1, а также еще два вещества в массовом соотношении 1 : 0,22?

**3.51.** Чему равно максимальное возможное соотношение между массами  $H_2O$  и  $CO_2$ , образующимися при сгорании газообразного при обычных условиях вещества?

**3.52.** Приведите примеры веществ, состоящих не более чем из четырех элементов (среди них нет кремния и металлов), в результате сжигания которых, помимо прочих продуктов, образуются  $H_2O$  и  $CO_2$ , причем  $m(H_2O)/m(CO_2) > 1,22$ .

**3.53.\*** Рацемический углеводород X представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, легко окисляющуюся на воздухе. Массовая доля углерода в X составляет 88,2%. Вещество X обесцвечивает бромную воду, при окислении перманганатом калия в мягких условиях дает многоатомный спирт, а при дальнейшем окислении — бесцветную дикетон-кислоту. При дегидрировании X над палладием образуется вещество A, не реагирующее с бромной водой. Оно очень легко нитруется, причем образуется главным образом один изомер мононитропроизводного. При восстановлении X водородом над палладием образуется соединение B с массовой долей водорода 14,3%, которое при дегидрировании над платиной при высокой температуре дает A. В свою очередь при гидрировании A может образоваться B. Если окислить A или B в жестких условиях, возможно образование кислоты D, которая также не обесцвечивает бромную воду. В результате сжигания 0,413 г кислоты D образуется 0,2184 г  $H_2O$  и 1,068 г  $CO_2$ . Установите строение X и предложите способ его синтеза из дешевого природного сырья.

**3.54.\*** В результате сжигания некоторой порции органического вещества X образовалось 0,7472 г  $CO_2$  и 0,1834 г  $H_2O$ . Оценка молярной массы X криоскопическим и осмометрическим методом дала значение  $M \sim 150$  с возможной погрешностью до 10%. В ИК-спектре X отсутствуют полосы, характерные для колебаний  $C \equiv C$ , но есть полосы, характерные для колебаний —ОН. Вещество X может восстанавливать аммиачный раствор оксида серебра, реагировать с натрием и гидроксидом натрия. При озонолизе X в присутствии цинка в уксусной кислоте образуется в значительных количествах только один продукт A, который при восстановлении дает B. Массовые доли элементов

в B составляют: C — 0,5; H — 0,1; O — 0,4. При восстановлении B водородом образуется *n*-пентан, а в результате взаимодействия избытка B с  $NH_3$  возможно образование только двух монобромпроизводных, одно из которых может проявить оптическую активность. Известно, что X образует устойчивые комплексы соединения с солями некоторых тяжелых металлов, вызывает окрашивание раствора хлорида железа (III) в красный цвет. Установите строение X.

**3.55.** Массовая доля углерода в молекуле легко изомеризирующегося углеводорода X составляет 90%, а молярная масса меньше 200. Тройные связи в молекуле X отсутствуют. При озонолизе X в присутствии цинка в уксусной кислоте образуются вещества A и B. При окислении A образуется соединение  $A_1$ , легко декарбоксилирующееся с образованием изомалярной кислоты. При окислении B образуется вещество  $B_1$ , которое также способно декарбоксилироваться, и в зависимости от условий при этом образуется либо кислота  $B_2$ , либо оксид  $B_3$  и вода (не считая  $CO_2$ ). Установите строение X, напишите уравнения реакций.

**3.56.** Продукты сжигания 0,6345 г органического вещества X были поглощены раствором  $NaOH$  массой 47 г. Полученный раствор титровали в присутствии фенолфталеина до исчезновения интенсивно-малиновой окраски, расход 1 M  $HCl$  составил 30 мл. В полученный раствор добавили несколько капель метилового оранжевого и вели дальнейшее титрование до появления интенсивно-розовой окраски. При этом расход 1 M  $HCl$  составил 20 мл. Полученный раствор прокипятили и осадки в кислой среде ионы  $Cl^-$  в виде  $AgCl$ . Масса осадка составила после просушивания 8,600 г. Установите состав вещества, если плотность его паров по воздуху составляет  $\approx 4,4$ . Объясните ход титрования, вычислите  $\omega(NaOH)$  в растворе.

**3.57.** Константы основности соединений, определяющих их силу как оснований, располагаются в следующем порядке: К(пиридин)  $\gg$  К(пиридин)  $>$  К(анилин)  $\gg$  К(пиррол). Объясните эти соотношения.

**3.58.** Газ A и жидкость B — изомерные органические вещества с  $M_r = 61$ . При пропускании A через избыток воды образуются вещества D и E. Вещество B не растворимо в воде, но

смешивается со спиртами и реагирует раствором NaOH с образованием соли  $D_2$ , взрывающейся при нагревании. При восстановлении B образуется вещество  $B_2$  и вода ( $B_2$  при обычных условиях — газ), а при восстановлении A образуются вещества D и  $E_3$ . В результате взаимодействия  $B_2$  и E образуется газ  $D_3$ , D и вода. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

**3.59.** В каком случае установлена на основании количественного анализа простейшая формула вещества однозначно указывается на его истинную формулу, если при сжигании этого органического вещества образуются только  $CO_2$  и  $H_2O$ ?

**3.60.** Продукты сжигания 1,125 г органического вещества X, состоящего из трех элементов, были поглощены безводным гидроксидом калия массой 8,400 г. Продукт реакции растворили в избытке воды, а полученный раствор разделили на две равные части. Первую половину оттитровали в присутствии фенолфталеина, при этом расход 1 M HCl составил 40 мл. Вторую половину оттитровали в присутствии метилового оранжевого, в этом случае расход 1 M HCl составил 70 мл. Установите формулу X, если  $M_r(X) < 120$ .

**3.61.** Незаменимая аминокислота X с массовой долей азота 9,4% представляет собой бесцветные кристаллы, умеренно растворимые в воде и спирте и хорошо растворимые в растворах щелочей. При восстановлении X нитродородом образуется аминокислота  $X_2$  с массовой долей азота 11,6%. При окислении X смесью  $H_2O_2$  и  $HClO_4$  образуется сульфокислота. В щелочной среде X дает окрашивание с нитропруссидом натрия. Назовите аминокислоту X, предложите ее способ получения из доступных веществ.

**3.62.** Привести несколько примеров гомологических рядов органических веществ, в молекулах которых, кроме C и H, есть один гетероатом, относящийся к элементам малых периодов ПС, удовлетворяющих следующим условиям: в молекулах веществ отсутствуют кратные связи и пикилы; в результате сжигания любого гомолога отношение массы образовавшихся углекислого газа и воды — величина постоянная.

**3.63.** В результате сжигания некоторой порции двух газообразных при обычных условиях веществ образуется 0,678 г  $CO_2$  и 0,462 г  $H_2O$ . Можно ли однозначно установить качественный состав

исходной смеси, если известно, что после пропускания порции исходной смеси через раствор  $KMnO_4$  на холоду ее объем уменьшается на 1/3?

**3.64.** Горючесть органических веществ определяется следующей приближенной формулой:  $K = 4C^0 + 4S^0 + H^0 - 2O^0 - 2Cl^0$ , где  $C^0, S^0, H^0, O^0$  и  $Cl^0$  — число атомов C, S, H, O, Cl в молекуле органического вещества. Если  $K > 0$ , вещество является горючим. Используя указанную формулу, приведите примеры неторючих органических веществ, в молекулах которых есть не более двух атомов кислорода и не менее двух атомов углерода.

**3.65.** Покажите, что если устойчивое органическое вещество, не относящееся к радикалам, имеет нечетное значение относительной молекулярной массы ( $M_r < 200$ ) и состоит только из элементов малых периодов, среди которых нет бора и хлора, то в него обязательно входит азот.

**3.66.** В состав органического вещества X с  $M_r = 197$ , представляющего собой легкокипящую жидкость, используются для наркоза, входят 6,08% C, 0,51% H, 40,5% Br и еще два элемента. Назовите вещество X.

**3.67.** Каталитическое гидрирование органического вещества X дает вещество  $X_2$ , дегидратация которого приводит к образованию углеводорода  $X_3$ , в котором  $\omega(C) = 87,80\%$ . Окисление  $X_3$  в жестких условиях дает двухосновную кислоту K, используемую для получения полиамидных волокон. На титрование 0,207 г K в присутствии фенолфталеина расходуется 28,4 мл 0,1 M раствора NaOH. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

**3.68.** Титрование органической кислоты X в присутствии фенолфталеина и метилоранжа дает практически идентичные результаты, причем на титрование 1,3 г кислоты расходуется 20 мл 0,5 M раствора KOH. Определение молекулярной массы кислоты в некоторых растворителях дает значение  $M_r \approx 250$ , тогда как определение  $M_r$  другими методами дает вдвое меньшее или промежуточное значение. Каково строение  $X$ ?

**3.69.** Расшифруйте схемы превращений:  
 $NaOH + A \rightarrow B_1$





В результате окисления X образуется вещество X<sub>1</sub>, которое при нагревании или кипячении в сильнокислой среде декарбоксилируется с образованием уксусной кислоты. Установите строение вещества X.

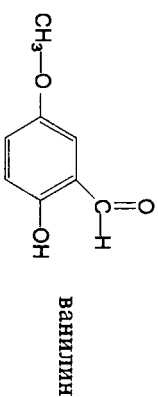
3.81. В результате одновременного взаимодействия металла X с водородом и алкином Y образуется органическое вещество D<sub>1</sub> с плотностью паров по водороду D<sub>H<sub>2</sub></sub> = 114. Для установления состава D<sub>1</sub> 0,5 г его сожгли в кислороде и получили вещество D<sub>2</sub>, а также углекислый газ и воду (m(CO<sub>2</sub>) = 1,158 г; m(H<sub>2</sub>O) = 0,5921 г). Каково строение вещества D<sub>1</sub>? Каким еще способом получить D<sub>1</sub> в лаборатории?

3.82. В результате сжигания 1,08 г органического вещества X образуется 0,34 г вещества X<sub>2</sub>, 1,76 г CO и 0,9 г H<sub>2</sub>O. При взаимодействии X с водой образуются вещества Д и Б. Дегидратация Д дает X<sub>2</sub>, а сжигание Б массой 4,6 г дает 8,8 г CO<sub>2</sub> и 5,4 г H<sub>2</sub>O. Назовите все вещества, напишите уравнения реакций.

3.83. В органическом веществе X массовые доли элементов составяют: С — 52,5%; О — 40%; Н — 7,5%. Вещество практически не окисляется растворами перманганата калия и бромной воды, не вступает в реакции присоединения. В результате взаимодействия 2,055 г X с избытком натрия выделяется 0,432 л H<sub>2</sub> (н. у.), а на титрование 1,28 г X в присутствии фенолфталейна расходуется 10 мл 0,1 M раствора КОН. При нагревании X с дихроматом калия образуется трехосновная карбоновая кислота А, относительно устойчивая к декарбоксилированию. В молекуле А согласно спектроскопическим данным нет групп — СН<sub>3</sub>, а массовая доля кислорода в ней составляет 50,53%. Установите строение вещества X, предложите способ его получения из метана и попутных газов.

3.84.\* Смесь муравьиной кислоты и кислоты X, в молекуле которой есть один асимметрический атом углерода, сожгли в кислороде. В результате сжигания 1,22 г смеси образовалось 1,32 г CO<sub>2</sub> и 0,54 г H<sub>2</sub>O. На титрование такой же навески смеси израсходовалось 20 мл 1 M раствора КОН. Установите качественный состав смеси.

3.85.\*\* Исходя из строения молекулы ванилина, предложите способ его синтеза из доступных веществ. Сравните этот способ со способами, используемыми в промышленности.



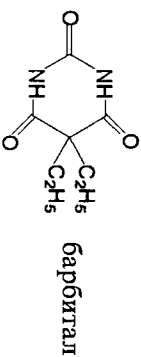
3.86. Почему препараты на основе глутаминовой кислоты, в отличие от некоторых других аминокислот, используются только в виде солей, например натриевых?

3.87. Альфадрил — средство против укушивания — имеет следующее строение:



Опишите химические свойства альфадрила и предложите способ его получения из доступных веществ.

3.88. Предложите способ получения барбитала (веронала), используя зучелесо как снотворное средство, из доступных веществ.



3.89. Предложите способ получения хлорацетофенона ClCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> из бензола и уксусной кислоты.

3.90.\* Лекарственный препарат, состоящий из: С — 67%; Н — 7,26%; О — 17,9%; N — 7,82%, представляет собой белый мелкокристаллический порошок без запаха, слегка горьковатого вкуса. Порошок труднорастворим в воде и эфире, растворяется в этаноле, давая нейтральные растворы. При встряхивании крупинки препарата с разбавленной азотной кислотой раствор окрашивается в желтый цвет, а при дальнейшем встряхивании образуется желтый осадок. При нагревании исходного препарата А с соляной кислотой образуется уксусная кислота и соединение Б, которое под действием азотистой кислоты может перейти в соль диазония Е, которую можно легко превратить в соединение Е<sub>2</sub>. Щелочный гидролиз Е<sub>2</sub> дает соль двухатомного фенола Е<sub>3</sub> — сильного восстановителя. Установите строение X,

предложите способ получения X из доступных веществ.

3.91. Цитраль, входящий в состав эвкалиптового масла, имеет состав: C — 78,5%; H и O — по 10,05%. При глубоком окислении он дает ацетон, левулиновую (4-кетопентановую) кислоту, углекислый газ и воду, а под действием поташа распадается с присоединением воды на вещества  $\text{CH}_3\text{—COOH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Каково строение цитраля?

3.92. При сжигании смеси газов A и B, в которой  $\varphi(A) = 0,5$ , образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в массовом соотношении 4,89 : 1. Известно, что углеводород B реагирует с раствором хлорида меди(II) с образованием осадка. Назовите A и B, предложите способ получения B, если в результате сжигания A образуются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в массовом соотношении 4,89 : 2.

### Решения задач главы 3

3.1. Прежде всего прочность связей Si—H значительно меньше, чем связей C—H, из-за меньшего перекрывания орбиталей атомов кремния и водорода и большего межъядерного расстояния в молекулах силанов, средство же кремния к кислороду намного больше, чем углерода; в отличие от  $\text{CO}_2$ , имеющего молекулярную решетку,  $\text{SiO}_2$  имеет атомную решетку, что отражается на энthalпийных образованиях соединений:  $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -394$ ,  $\Delta H_{\text{SiO}_2}^0 = -910$  (кДж/моль). Но есть и другие, более существенные причины.

Связи Si—H действительно менее полярны, чем связи C—H, но их полярность противоположна. Из-за большей электроотрицательности водорода в силанх заряд на атомах H отрицательный, а не положительный. Именно поэтому силаны легко гидролизуются и вообще способны реагировать с соединениями, содержащими H<sup>+</sup>.

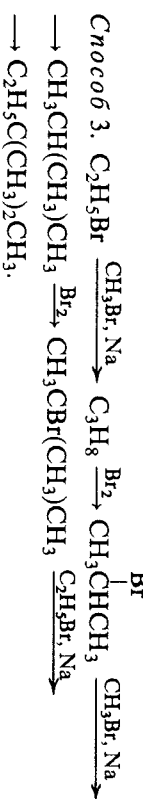
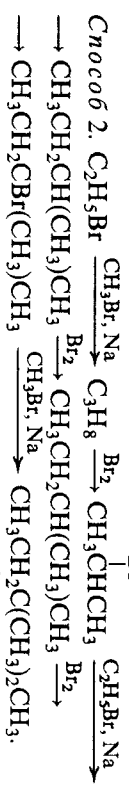
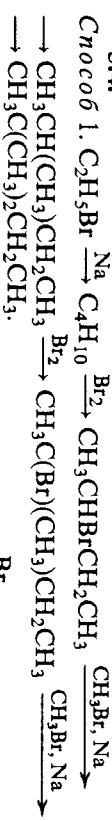


Кроме того, атомы углерода в алканах сильнее экранированы атомами водорода, чем атомы кремния в силанх, причем координационное число кремния по отношению к монодентатным лигандам равно 6, т. е. силаны — координационно ненасыщенные соединения. Существенно также то, что в силанх у атомов кремния есть свободные 3d-орбитали, и это делает возможным взаимодействие донорно-акцепторного типа с реагирующими частями, а для атомов углерода такие взаимодействия невозможны.

3.2. Простейшая формула углеводорода  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  является его истинной формулой (см. задачу 3.64). Поскольку в спектре ИМР алкана есть только два пика, его молекула должна иметь две группы структурно эквивалентных атомов водорода. Есть два углеводорода, удовлетворяющих условию задачи: 2,2,4,4-тетраметилпентан ( $\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и 3,3-диметилпентан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_2\text{H}_5$ .

3.3. Более высокую температуру кипения будут иметь те изомеры алканов, между молекулами которых существует более сильное межмолекулярное взаимодействие. Ответвления от главной углеродной цепи препятствуют тесному сближению молекул алканов, поэтому n-изомеры кипят при более высокой температуре за счет более сильного межмолекулярного взаимодействия.

### 3.4.



Наиболее оптимальным является способ 1, так как способы 2 и 3 включают по три реакции с участием различных бромалканов и при этом образуется смесь продуктов.

### 3.5. Вычисляем тепловые эффекты горения на 1 моль:

$$Q(\text{CH}_4) = 22,4 \cdot 39,7 = 890 \text{ кДж/моль; } Q(\text{C}_2\text{H}_6) = 1560 \text{ кДж/моль.}$$

При переходе к каждому последующему алкану тепловой эффект должен возрастать примерно на одну и ту же величину, поскольку этот переход можно рассматривать как разрыв связи C—H и последующее присоединение радикала  $\text{CH}_3$ . Покажем это на схеме сжигания 1 моль алкана: разрыв  $(n-1)$  связей C—C, разрыв  $(2n+2)$  связей C—H, образование n моль  $\text{CO}_2$  и  $(n+1)$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$Q = -(n-1) \cdot E_{\text{C-C}} - (2n+2) \cdot E_{\text{C-H}} + n \cdot Q(\text{CO}_2) + (n+1) \cdot Q(\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

где  $E_{\text{C-C}}$  и  $E_{\text{C-H}}$  — энергии связей C—C и C—H;

$Q(\text{CO}_2)$  и  $Q(\text{H}_2\text{O})$  — количества теплоты, выделяемые при окислении до  $\text{CO}_2$  1 моль атомарного С и при окислении до  $\text{H}_2\text{O}$  2 моль атомарного Н.

Получаем  $Q = an + b$ , где  $a$  и  $b$  — постоянные для ряда алканов. Данная формула носит приближенный характер, поскольку энергии связей С—С и С—Н в определенной мере зависят от строения молекулы (см. энгалыпни разрыва связей в приложении). Решаем систему:

$$\begin{cases} a + b = 890 \\ 2a + b = 1560 \end{cases} \quad \left| \begin{array}{l} a = 670; b = 220. \end{array} \right.$$

Теплота сгорания алкана на 1 моль составит

$$Q^0 = 670n + 220. \quad (2)$$

Эту формулу можно получить более простым путем. Поскольку при переходе от  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  к  $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$   $\Delta Q = 670$  кДж, то при переходе к алкану  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  величина  $Q$  составит:

$$Q(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 890 + 670(n-1) = 670n + 220.$$

Для вычисления теплотворной способности алкана на 1 кг составим пропорцию, учитывая, что  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = (14n + 2)$  г/моль:

$$\begin{array}{l} (14n + 2) \text{ г алкана} \quad \text{---} \quad (670n + 220) \text{ кДж} \\ 1000 \text{ г алкана} \quad \quad \quad \text{---} \quad x \text{ кДж} \\ x \approx \frac{47,9 + 62}{(7n + 1)} \cdot 10^3 \text{ кДж/кг.} \end{array}$$

Формула применима не только для газообразных, но и для жидких алканов, поскольку теплота испарения этих углеводородов, между молекулами которых существуют довольно слабые межмолекулярные взаимодействия, намного меньше теплоты их сжигания. Для 1 кг октана, бутана и пропана значения соответственно составляют:  $49 \cdot 10^3$ ,  $50 \cdot 10^3$  и  $51 \cdot 10^3$  кДж/кг. Поэтому можно считать, что для 1 кг бензина  $Q_1 \approx 49 \cdot 10^3$  и, поскольку значения  $Q$  для соседних гомологов мало различаются, при сжигании 15 кг смеси пропана и бутана выделится примерно  $7,5 \cdot 10^5$  кДж теплоты. Чтобы довести 1 кг воды до кипения, потребуется (при КПД 50%)  $2 \cdot 4,18 \cdot 80 = 670$  кДж, тогда за счет 15 кг смеси пропана и бутана можно нагреть до кипения  $\frac{7,5 \cdot 10^5}{670} = 1,1 \cdot 10^3$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

3.6. Введем обозначения:  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_3$  — атомы водорода, связанные соответственно с первичными, вторичными и третичными атомами углерода. В молекуле бутана есть 6  $\text{H}_1$  и 4  $\text{H}_2$ , поэтому соотношение между количествами 1-хлорбутана и 2-хлорбутана

составит:  $6 : (4 \cdot 3,25) = 6 : 13$ . Аналогично при хлорировании изобутана молярное соотношение между  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}=\text{C}$  будет  $9 : 4,3$ , поскольку в молекуле 9  $\text{H}_1$  и 1  $\text{H}_3$ .

Пусть в исходной смеси на 1 моль  $n$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$  содержится  $x$  моль изобутана. Массовая доля  $n$ -бутанола в смеси равна молярной доле  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{C}=\text{C}$  в смеси монохлорпроизводных. В исходной смеси  $(6 + 9x)$  моль  $\text{H}_1$ , 4 моль  $\text{H}_2$ ,  $x$  моль  $\text{H}_3$ . Молярное соотношение между образовавшимися галогенпроизводными составит:  $(6 + 9x) : (4 \cdot 3,25) : 4,3x$ . Следовательно, из общего количества образовавшихся хлорпроизводных в  $(6 + 9x + 13 + 4,3x)$  моль на 1-хлорбутан приходится 6 моль:  $\omega(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \varphi(1\text{-хлорбутана}) = \frac{6}{6 + (19 + 13,3x)} = 0,132x = 2$ . Значит, в исходной смеси на 1 моль  $n$ -бутана содержится 2 моль изобутана:  $\varphi(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 1/3$ .

3.7.  $\text{SiH}_4 + \text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$ . Движущая сила реакции — обратная полярность связей (см. задачу 3.1).

3.8. Фотохимическое бромирование обычно протекает селективно, легче всего замещаются атомы водорода у третичного атома углерода, поскольку связь  $\text{C}_{\text{III}}\text{—H}$  имеет меньшую прочность, чем  $\text{C}_{\text{I}}\text{—H}$  (см. энгалыпни разрыва связей в приложении). При хлорировании этот фактор не имеет существенного значения из-за сильно экзотермического характера процесса, который оказывает сильное нивелирующее воздействие на его избирательность. Поэтому параллельно проходят реакции замещения при первичном, вторичном и третичном атомах углерода.

3.9. Для алкана  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$   $M = nA_1(\text{C}) + (2n + 2)A_2(\text{H})$ . Пусть  $A_1(\text{C}) = 12 + \Delta_1$ , где  $\Delta_1$  — разность между точными и приближенными (13) значениями атомной массы углерода. Аналогично пусть  $A_2(\text{H}) = 1 + \Delta_2$ . Тогда  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 14n + 2 + 12\Delta_1n + (2n + 2)\Delta_2$ . Для того чтобы значение  $M$ , было нечетным числом, должно выполняться условие:  $12\Delta_1n + (2n + 2)\Delta_2 \geq 0,5$ , поскольку в этом случае округленное значение  $M$ , составит  $(14n + 2 + 1)$ . Найдем значения  $n$ , удовлетворяющие неравенству:  $n \geq 19$ . Получаем, что для наодекана величина  $M$ , округленная до целого числа, имеет нечетное значение:  $M(\text{C}_{19}\text{H}_{40}) = 268,53 \approx 269$ .

3.10. Пусть мы имеем 100 моль смеси продуктов крекинга изобутана. На каждую молекулу  $\text{C}_4\text{H}_8$  образуется молекула  $\text{C}_3\text{H}_6$ , поэтому в смеси  $n(\text{C}_4\text{H}_8) = n(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Аналогично  $n(\text{H}_2) = n(\text{C}_4\text{H}_8)$ . Тогда  $2n(\text{H}_2) + 2n(\text{C}_4\text{H}_8) = 100$ . Обозначив  $n(\text{C}_4\text{H}_8)$  через  $x$ , а  $n(\text{H}_2)$  через  $y$ , получаем систему:

$$\begin{cases} x + y = 50 \\ M(\text{CO}_2)/(2x + y)M(\text{H}_2\text{O}) = 0,624 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 24; \\ y = 26. \end{cases}$$

Объемные доли газов в смеси после крекинга составяляют:  
 $\varphi(\text{CH}_4) = \varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,24$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = \varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,26$ .

### 3.11.

*Способ 1.* Пусть в смеси на 1 моль углеводорода  $\text{C}_m\text{H}_n$  содержится 1 моль углеводорода  $\text{C}_p\text{H}_k$ . Тогда при сжигании образуется  $(n+p)$  моль  $\text{CO}_2$  и  $0,5(k+m)$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Отсюда:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} &= \frac{M(\text{CO}_2) \cdot (n+p)}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5(k+m)} = \frac{2,095}{1}; \\ \frac{(k+m)}{(n+p)} &= \frac{7}{2,333} = \frac{7}{3}. \end{aligned}$$

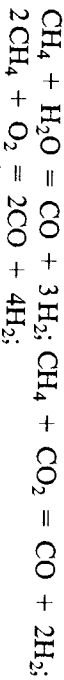
Число атомов водорода в молекуле углеводорода не может быть нечетным числом, поэтому возможны случаи  $k+m=14$ ;  $n+p=6$ . Значение  $(k+m)$  не может быть больше 14, 28 и т. д., иначе  $n+p=12, 24, \dots$ . Но если  $n+p=12$ , по крайней мере один из углеводородов содержит в молекуле не менее шести атомов углерода и при обычных условиях не может быть газом. Следовательно,  $n+p=6$ ;  $k+m=14$ . В данном случае нельзя конкретно установить, какие газы входили в смесь (это могли быть, например,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_4\text{H}_8$  и т. д.), но в любом случае средняя молярная масса смеси газов составит:

$$M_{\text{ср}} = \frac{[12(n+p) + k+m]}{2} = \frac{(6 \cdot 12 + 14)}{2} = 43; D_{\text{H}_2} = 21,5.$$

*Способ 2.* Условно примем, что в смеси не два, а один углеводород с формулой  $\text{C}_x\text{H}_y$ ; расчет из массы  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  дает  $x=7/3$ . Пусть реально смесь соответствует углеводороду  $(\text{C}_x\text{H}_y)_m$ , тогда  $x \cdot m$  должно быть целым числом, поскольку в молекуле каждого газа четное число атомов водорода. Простейший вариант  $[\text{C}_3\text{H}_7]$ :

$D_{\text{H}_2} = M(\text{C}_3\text{H}_7)/2 = 21,5$ . (Вариант  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  исключен, так как в этом случае смесь не будет газообразной.)

### 3.12. Запишем уравнение реакции образования синтез-газа:



$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H^0(\text{CO}) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{CH}_4); \\ \Delta H_2 &= 2\Delta H^0(\text{CO}) - \Delta H^0(\text{CO}_2) - H^0(\text{CH}_4); \\ \Delta H_3 &= 2\Delta H^0(\text{CO}) - 2\Delta H^0(\text{CH}_4). \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta H^0(X)$  — стандартная энтальпия образования вещества X. Поскольку теплота образования  $\text{CO}$  должна быть больше, чем теплота образования  $\text{CH}_4$ , для третьей реакции  $\Delta H_3 < 0$ . (Теплоты образования малополярных бинарных соединений не могут иметь больших значений.) Первая реакция должна быть эндотермической, так как ясно, что при соединении кислорода с водородом выделяется большее количество теплоты на 1 моль, чем при образовании  $\text{CO}$  из  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ , не говоря уже о влиянии величины  $\Delta H^0(\text{CH}_4)$ . Более трудный вопрос — оценить без табличных данных знак теплового эффекта второй реакции (хотя очевидно, что удвоенная теплота образования  $\text{CO}$  меньше суммы теплот образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ). Используя закон Гесса, разложим тепловой эффект этой реакции на слагаемые:

- 1) разрыв связей в  $\text{CH}_4$ :  $(-4E(\text{C}-\text{H}))$ ;
- 2) разрыв  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$  и  $\text{O}$ :  $(-E(\text{C}-\text{O}))$ ;
- 3) образование  $\text{CO}$ :  $(+E(\text{CO})) \cdot 2$ .

Поскольку разрываются четыре связи  $\text{C}-\text{H}$  и одна  $\text{C}=\text{O}$ , а образуются одна связь  $\text{C}=\text{O}$  и две  $\text{H}-\text{H}$ , процесс должен быть эндотермическим, хотя энергии связи в  $\text{CO}$  и превышает половину энергии связей в  $\text{CO}_2$  из-за донорно-акцепторного взаимодействия. Тогда приходим к выводу, что процесс является экзотермическим в случаях 1 и 2 при  $\Delta H > 0$  и эндотермическим в случае 3 при  $\Delta H < 0$ .

3.13. Если известна масса смеси, установить ее состав не всегда представляется возможным, поскольку в смеси могут оказаться два углеводорода с одинаковыми массовыми долями углерода и водорода, например  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_8$ . В этом случае одинаковые массы каждого углеводорода дадут идентичные значения масс  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что делает невозможным вычисления массовых долей веществ в смеси. Например, пусть масса исходной смеси углеводородов I, II и III составляет  $D$ , при сжигании 1 г углеводорода I образуется  $m_1$  г  $\text{CO}_2$  и  $m_2$  г  $\text{H}_2\text{O}$ , а при сжигании 1 г углеводорода II или III —  $p_1$  г  $\text{CO}_2$  и  $p_2$  г  $\text{H}_2\text{O}$ . Получаем систему:

$$\begin{cases} x + y + z = D, \\ m_1x + p_1y + p_1z = a, \\ m_2x + p_2y + p_2z = b. \end{cases}$$

Расширенная матрица системы имеет вид:

$$B = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & D \\ m_1 & p_1 & p_1 & a \\ m_2 & p_2 & p_2 & b \end{bmatrix}$$

Второй и третий столбцы идентичны, поэтому определитель системы равен нулю. Система имеет бесчисленное множество решений для  $y$  и  $z$ , но  $x$  определяется однозначно, если вычесть из третьего уравнения второе:

$$(m_2 - m_1)x = b - a; \quad \omega(I) = \frac{b - a}{D(m_2 - m_1)}$$

Более того, если в смеси есть разные углеводороды, но с близкими составами (не сильно отличающимися массовыми долями элементов), трудно, а иногда и невозможно (см. задачу 3.83) добиться точного определения состава смеси. Если же задан объем исходной смеси, решение будет однозначным в любом случае, поскольку по условию в смеси нет изомерных углеводородов, а два газа, взятые в количестве 1 моль, не могут дать совпадающие наборы значений масс  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Например, пусть объем исходной смеси при давлении  $p$  (КПа) и температуре  $T$  составляет  $V$ . Обозначим через  $a_1, a_2, a_3$  число молей  $\text{CO}_2$ , которое образуется из 1 моль углеводородов I, II, III, и через  $b_1, b_2, b_3$  — число молей  $\text{H}_2\text{O}$ , которое образуется из 1 моль углеводородов I, II, III. Получаем систему:

$$\begin{cases} x + y + z = pV/RT & (K_1), \\ a_1x + a_2y + a_3z = a/M(\text{CO}_2) & (K_2), \\ b_1x + b_2y + b_3z = b/M(\text{H}_2\text{O}) & (K_3). \end{cases}$$

Предлагается программа (автор С. Т. Кузнецов) решения подобных систем для программируемого микрокалькулятора:

00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
ИП7	ИП9	П7	ИП5	ИП6	П4	П5	Х	ИП8	
10	ИП9	П8	ИП4	ИП6	П4	Х	Х	ПД	
20	ИП2	ИП1	ИП9	Х	П9	ИП5	ИП3	ИП1	
30	ИП6	Х	П6	ИП8	Х	ИПД	ИПД	С/П	
40	ИП7	ИП6	Х	ИП9	Х	ИПД	÷	С/П	
50	+	ИП1	ХУ	—	С/П				

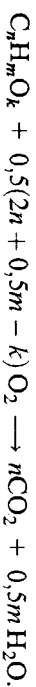
Инструкция к программе: К1—П1, К2—П2, К3—П3, а1—П7, а2—П8, а3—П9, b1—П4, b2—П5, b3—П6, В/О; С/П—х (читаем значение х на индикаторе), С/П—х (—).  
(Внимание! Исходные данные в регистрах не сохраняются.)

3.14. Вычислим молярное соотношение между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  после сжигания смеси в первом случае:  $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,222}{44} : \frac{1}{18} = 1 : 2$ .

Следовательно, в исходной смеси на 4 моль Н приходится 1 моль С, что соответствует метану, для которого это отношение является максимально возможным для всех углеводородов и кислородосодержащих веществ, имеющих в составе С, Н и О. Значит, в одном из газов отношение  $n(\text{H})/n(\text{C})$  еще выше, что возможно только для водорода. Поскольку при повышении объемной доли вещества У расход воздуха увеличивается, то возможная формула У —  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$ . Пусть в смеси в первом случае на 1 моль  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  содержится х моль  $\text{H}_2$ . По условию  $n(\text{H}) : n(\text{C}) = 4 : 1$ . Тогда:

$$\frac{2x + m}{n} = 4; \quad 2x + m = 4n; \quad x = \frac{4n - m}{2}$$

Составляем уравнение горения газов:



По условию,  $0,5(2n + 0,5m - k) + 0,5x = 2(1 + x)$ . Следовательно,

$$x = \frac{2n + 0,5m - k - 4}{3}; \quad x = \frac{4n - m}{2};$$

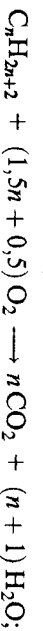
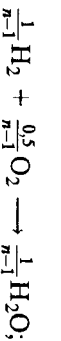
$$\frac{2n + 0,5m - k - 4}{3} = \frac{4n - m}{2};$$

$$m = 2n + 2 + \frac{k}{2}.$$

Так как  $\max(m) = 2n + 2$ ,  $k = 0$ . Следовательно, второй газ относится к алканам. Вычислим х:

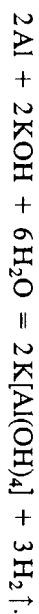
$$x = \frac{4n - m}{2} = \frac{4n - 2 - 2}{2} = n - 1.$$

По условию, во втором случае на 1 моль  $\text{H}_2$  приходится  $(n - 1)$  моль  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ :



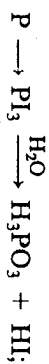
$$1,5n + 0,5 + 0,5/(n - 1) > 30 \cdot 0,2 \left(1 + \frac{1}{n+1}\right); \quad n > 4.$$

Вторым газом мог быть только неопентан, так как все остальные алканы с  $n > 4$  — негазообразные при обычных условиях вещества. Получение чистого водорода:



(При использовании реакций взаимодействия металлов с водой или кислотами возможны различные примеси.)

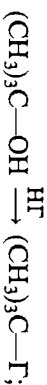
Получение  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ :



Возможен и иной вариант: вначале, используя ацетон и магнийорганическое соединение, получить *трет*-бутиловый спирт, который легко реагирует с HI или HBr по схеме:



Менее предпочтительно проведение реакции Вюрца между  $(\text{CH}_3)_3\text{C—I}$  и  $\text{CH}_3\text{—I}$ , так как третичные галогенпроизводные вступают в эту реакцию с небольшой скоростью; кроме того, на основную реакцию в этом случае влияют побочные: образование  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C—C}(\text{CH}_3)_3$ . Если ацетона в лаборатории нет, его можно легко получить окислением 2-пропанола или же пирилизом  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ . При наличии в лаборатории *трет*-бутилового спирта возможен более простой вариант:



**3.15.** Очевидно, что число изомеров для алкенов больше, чем для алканов, так как для первых характерна изомерия не только по строению углеродного скелета, но и по положению кратной связи, хотя двойная связь может быть в молекуле не при любом скелете, например, в молекулах, где есть только первичные и четвертичные

атомы углерода, она отсутствует (простейший пример  $\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{—C} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ).

Число изомеров для алкинов меньше, чем для алкенов, так как этиленовая группировка «четырёхвалентна», а ацетиленовая ( $\text{C} \equiv \text{C}$ )

«двухвалентна» и число возможных комбинаций радикалов для изомерных алкенов будет больше.

**3.16.** При  $n = 4$  число изомеров составляет: алкенов — 4 (с учетом *E-Z*-изомерии), алканов — 2, алкинов — 2. При  $n = 5$  число изомеров составляет: алкенов — 6, алканов и алкинов — по 3.

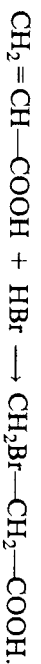
**3.17.** В алкенах  $\pi$ -связь разрывается легче, чем в алкинах, поэтому из-за меньшей энергии активации алкены гидрируются легче. Если же гидрировать смесь  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , в первую очередь будет гидрироваться ацетилен, так как его молекулы легче адсорбируются на поверхности катализатора и при этом происходит больший приток молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  в реакционную зону. Если же гидрировать смесь  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , то заместители ( $\text{CH}_3\text{—}$ ) будут препятствовать адсорбации молекул на поверхности катализатора. (Правило Лебедева: чем меньше заместителей у двойной связи, тем легче происходит гидрирование. Это правило выполняется только при гидрировании алкенов молекулярным водородом.)

### 3.18.

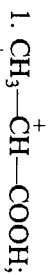
*Случай 1.* Реакция имеет не электрофильный, а радикальный характер, в частности, присоединение HBr к алкенам происходит в присутствии перекисей (реакция Карача):



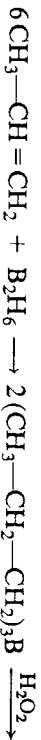
*Случай 2.* В молекуле есть группы с сильными поляризующим эффектом, например:



В данном случае  $\pi$ -связь поляризована, так как на втором атоме углерода имеется избыток  $\pi$ -электронной плотности и присоединение протона идет к этому атому. Дополнительным фактором, обуславливающим протекание реакции против правила Марковникова, является большая стабильность катиона 2 по сравнению с катионом 1:

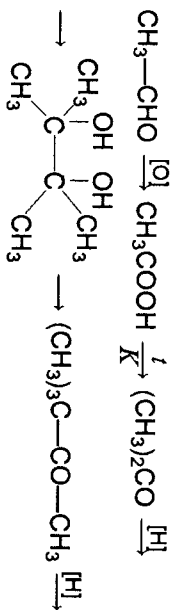


*Случай 3.* К двойной связи присоединяется молекула, в которой водород имеет отрицательную степень окисления, поэтому к наиболее гидrogenизированному атому углерода присоединяется положительный радикал. Примером может служить реакция гидрирования алкенов:

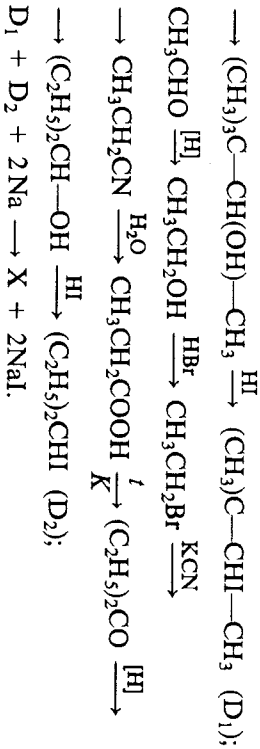


3.19. Простейший кетон, в котором есть два вида структурно эквивалентных атомов водорода, — это диметилкетон  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$

(четыре атома в  $\alpha$ -положении и шесть атомов в  $\beta$ -положении). В этом случае молекула второго кетона содержит шесть атомов углерода. Это может быть только метилтретбутилкетон  $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{CH}_3)_3$ . Тогда алкен D имеет строение  $(\text{CH}_3)_3\text{C—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—C}_2\text{H}_5$  (2,2,3-триметил-4-этилпексен-3). Следовательно, X — это 2,2,3-триметил-4-этилпексен,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$   $\omega(\text{C}) = 84,6\%$ . Синтез X:

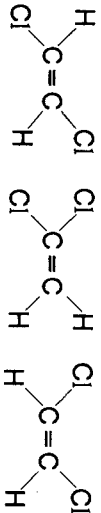


Пинаколиновая перегруппировка:



Выход углеводорода X будет небольшим (см. задачу 3.4).

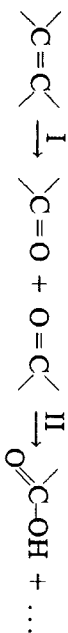
3.20. Напишем структурные формулы возможных дихлорэтанов:



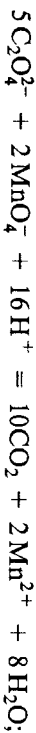
Для структуры I  $\mu = 0$ , так как дипольные моменты связей C—H и C—Cl направлены в противоположные стороны. Остается выяснить, для какой из двух оставшихся структур дипольный момент больше. В структуре II угол между связями Cl—C—Cl примерно равен  $2\pi/3$ , если не учитывать некоторого искажения теоретического значения угла между гибридными  $sp^2$ -орбиталями, а в структуре III векторы дипольных моментов связей C—Cl находятся под углом  $\pi/3$ . Поэтому 1,2-дихлорэтан (III) имеет небольшой дипольный момент.

3.21. Гидрирование алкена в присутствии порошка палладия, платины или никеля протекает по радикальному механизму, причем происходит адсорбция молекулы на поверхности катализатора. Из-за стерических препятствий процесс идет легче для этилена (см. задачу 3.18). Присоединение галогенов и галогеноводородов может протекать как по механизму  $\text{A}_\text{E}$  (электрофильному), так и по механизму  $\text{A}_\text{R}$  (радикальному). Но в этом случае заместители облегчают присоединение, так как, во-первых, они поляризуют  $\pi$ -связь, и, во-вторых, стабилизируют образующиеся в качестве промежуточных продуктов радикалы и катионы за счет делокализации.

3.22. Окисление алкена в кислой среде идет по схеме:



Этап II осуществляется в том случае, если в молекуле алкена есть связи  $\text{Csp}^2\text{—H}$ . Из уравнения следует, что при неглубоком окислении (без разрыва связей C—C) на 1 моль алкена расходуется от 2 до 5 моль  $\text{O}$  (6 моль  $\text{O}$  расходуется только на окисление  $\text{C}_2\text{H}_4$ , если окисление идет до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Вычислим, какая масса перманганата израсходовалась на окисление алкена. Избыток  $\text{KMnO}_4$  был восстановлен оксалатом натрия по реакции:



$2(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = M/2 = 67 \text{ г/моль}$ . В растворе  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  его масса составляет:

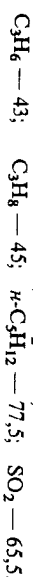
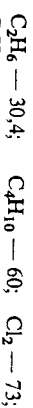
$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,67 \text{ г} (0,01 \text{ моль } (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)).$$

Следовательно, такое же количество вещества эквивалента  $\text{KMnO}_4$  прореагировало с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . До окисления  $n_3(\text{KMnO}_4) = 5m/M(\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль}$ . Тогда на окисление алкена израсходовалось  $0,04 \text{ моль}$   $n_3(\text{KMnO}_4)$ . Вычислим из пропорции, какое количество вещества эквивалента  $\text{KMnO}_4$  израсходовалось на 1 моль алкена:  $M \approx 3,4 \cdot 29 = 100 (\text{C}_2\text{H}_4) \cdot 0,95/0,98 = 0,04/x$ ;  $x = 4,13$ . Это соответствует расходу на 1 моль алкена 2 моль  $\text{O}$ , и не равняется в точности 4 (поскольку частично происходит более глубокое окисление). Значит, при двойной связи атомы водорода отсутствуют и окисление шло только по этапу I. В этих условиях строение алкена может быть только таким:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH}=\text{CH}_2$ .

Примечание. В научно-методической и научно-популярной литературе неоднократно встречается публикация, посвященная установлению формулы органического вещества только на основании его молекулярной массы или относительной плотности по водороду и воздуху. Например, для  $M_r = 56$  единственно возможной формулой углеводорода может быть  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Однако по плотности газобразного вещества или же



по относительной плотности паров мы получаем лишь грубое значение молекулярной массы. Даже для многих углеводородов, не говоря уже о соединениях, в молекулах которых есть сильнополярные группы, молярные объемы не соответствуют теоретическому значению  $22,414 \text{ л/моль (н.у.)}$ . Для примера приведем значения молярных масс, полученных из значений плотности соответствующих газов:



Следовательно, значение молярной массы вещества, полученное из плотности или относительной плотности, служит лишь для установления истинной формулы вещества, когда простейшая его формула уже известна по результатам количественного анализа.

**3.23.** Связи  $\text{C}_{sp^2}$ —Н имеют намного большую полярность, чем связи  $\text{C}_{sp^3}$ —Н и  $\text{C}_{sp}$ —Н, так как в первом случае доля *s*-орбиталей в гибридных орбиталях наибольшая (1/2), а энергии 2*s*-орбиталей меньше, чем 2*p*, что приводит к большей электроотрицательности атомов углерода в ацетилене. Из-за этого степень ионности связи  $\text{C}_{sp}$ —Н становится относительно высокой и возрастает подвижность атомов водорода — они замещаются на атомы металлов. Образующиеся соединения термодинамически неустойчивы уже потому, что сам ацетилен — эндотермическое соединение. Однако ацетилен — это газ, а алкинилены — твердые вещества, между молекулами которых очень небольшие расстояния. Поэтому достаточно инициации реакции в одном месте (например, из-за детонации, связанной с ударом), чтобы по взрывному механизму произошло разложение всей порции. «Тесное» расположение молекул будет только способствовать процессу, так как выделяющаяся при этом энергия не рассеивается в пространстве. Аналогично, газообразный ацетилен относительно более устойчив, а жидкий может самопроизвольно взрываться.

**3.24.** Запишем схематично строение диена в виде А—В—Д. Молярная масса образовавшейся кислоты составит:  $M = M(\text{B}) + 4M(\text{O})$ . По условию

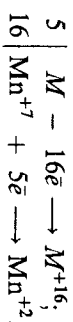
$$M(\text{B}) + 4M(\text{O}) > M(\text{A}) + M(\text{B}) + M(\text{D});$$

$$M(\text{A}) + M(\text{D}) < 64.$$

Если А —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , В —  $\text{C}_m\text{H}_{2m}$ , то  $14(m+n) < 64(m+n) \leq 4$ . Следовательно, по крайней мере в один из околоклов входили группировки  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$ —СН=, которые при окислении дадут  $\text{HOOC}$  (далее НСООН легко окислится до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что и требовалось доказать. Уравнение реакции:

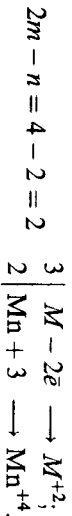
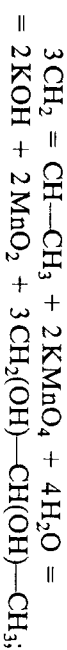


На примере этой реакции рассмотрим методику восстановления коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических веществ, которая не требует знания степеней окисления элементов в органическом веществе. На 1 моль диена расходуется  $2 + 2 + 4 = 8$  моль  $\text{O}$ , что формально соответствует отдаче молекулой 16 электронов. Запишем баланс реакции:

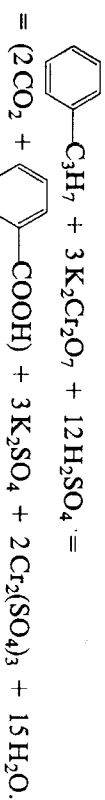


Переносим в уравнении коэффициенты 5 и 16 к диену и  $\text{KMnO}_4$ , а также коэффициент 16 к  $\text{KMnO}_4$ , 8 — к  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ставим коэффициент 24 перед  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Теперь удобно уравнять не водород, как в случае неорганических реакций, а кислород. Ставим перед  $\text{H}_2\text{O}$  коэффициент 24 и делаем проверку по числу атомов водорода в левой и правой частях уравнения, получаем  $118 = 118$ .

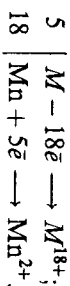
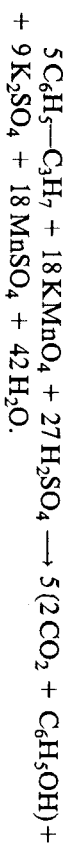
Данный способ удобно формулировать в виде более общего правила: если молекула продукта окисления органического вещества содержит на *n* атомов кислорода и *m* атомов водорода больше, чем одна исходная молекула, а число атомов других элементов не изменилось, можно условно считать, что молекула отдала  $(2n - m)$  электронов. Например:



Другой пример:



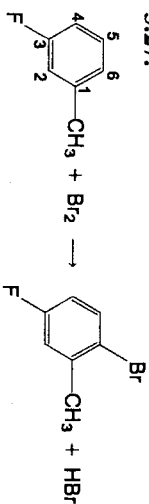
В продуктах окисления кумола на шесть атомов кислорода больше и на шесть атомов водорода меньше, следовательно, на одну молекулу степень окисления понизилась на  $6 \cdot 2 - (-6) = 18$  единиц. Поэтому к дихромату калия ставим коэффициент 3. Если бы окисление проводилось перманганатом калия, уравнение имело бы вид:



3.25. X — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>C (тетрафенилметан).

3.26. Из шести заместителей три относятся к заместителям I рода, т. е. ориентируют при реакциях электрофильного замещения вступающую в бензольное кольцо группу в *o*- и *n*-положения: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl. Наибольшая массовая доля *n*-бромпропанового будет у хлорбензола, так как хлор, относясь к заместителям I рода, наряду с +С-эффектом проявляет отрицательный индуктивный эффект, поскольку его электроотрицательность выше, чем у атома углерода C<sub>sp<sup>2</sup></sub>. Индуктивный эффект хлора особенно сильно проявляется в *o*-положении, а затем затухает. Из-за стерического фактора выход *n*-изомера у этилбензола больше, чем у толуола (радикал C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>— создает большие пространственные затруднения, чем CH<sub>3</sub>, при атаке в *o*-положение). Заместители II рода будут затруднять замещение и ориентировать атом брома преимущественно в *m*-положение. Дезактивация *o*- и *n*-положений будет тем больше, чем сильнее —С-эффект заместителя II рода. Поэтому наименьшая массовая доля выхода *n*-изомера будет у нитробензола, за ним следует бензойная кислота и этилбензоат. Получили ряд: 4 < 6 < 5 < 1 < 2 < 3.

3.27.



Рассмотрим взаимное влияние атомов в молекуле *m*-фтортолуола. Положение 2 дезактивировано —I-эффектом фтора, который перекроет +С-эффект CH<sub>3</sub>—. Аналогичный эффект фтор проявляет в положении 4. Положение 5 дезактивировано одновременно влиянием CH<sub>3</sub> и F—. Наиболее благоприятно для электрофильного замещения положение 6: оно является *o*-положением по отношению к CH<sub>3</sub>-группе и в *n*-положении отрицательный индуктивный эффект фтора обнаруживается в наименьшей степени.

У *n*-фтортолуола атом брома будет замещаться преимущественно в *o*-положение от группы CH<sub>3</sub>, так как в этом случае в меньшей степени будет сказываться отрицательный индуктивный эффект фтора.

3.28. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>.

3.29. Пусть образовался раствор, в котором содержится 2 моль HCl. Вычислим количество воды в этом растворе. На титрование 2 моль HCl израсходуется 10<sup>4</sup> · 2 мл 0,1 M раствора KOH. Составим пропорцию:

$$33,2 \text{ мл р-ра KOH} \text{ — } 0,33 \text{ г р-ра HCl} \quad | \quad x = 199.$$

$$2 \cdot 10^4 \text{ мл р-ра KOH} \text{ — } x \text{ г р-ра HCl}$$

Поскольку в этом растворе содержится 2 моль HCl (73 г), то масса H<sub>2</sub>O составляет 199 — 73 = 126 г, значит,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 7$  моль. Вычислим массу и количество вещества CO<sub>2</sub>:  $m(\text{CO}_2) = 199 \cdot 3,1 = 617$ ;  $n(\text{CO}_2) = 14$  моль. Итак, на 2 моль HCl образовалось 7 моль H<sub>2</sub>O и 14 моль CO<sub>2</sub>. 2 моль HCl образуется при сгорании 1 моль C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:  
 $C_2H_4Cl_2 + 2,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2HCl + H_2O \dots$

Значит, при сжигании неизвестного углеводорода образовалось 12 моль CO<sub>2</sub> и 6 моль H<sub>2</sub>O, что соответствует простейшей формуле (CH)<sub>2</sub>. Поскольку углеводород является очень ненасыщенным, но не дает реакций на непредельные соединения, можно предположить, что это бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. В исходном растворе на 1 моль C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> было 2 моль C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; отсюда массовая доля C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> составляет:

$$\omega(C_6H_6) = \frac{156}{156 + 99} = 0,61.$$

3.30. Пусть образование X<sub>2</sub> из X происходит по схеме



По условию  $\frac{160m + M(X)}{160m} = 0,804M(X) = 39,2m$ . Аналогично из  $\omega(Br)$  в X<sub>3</sub> следует, что  $M(X) = 26m$ . Условие удовлетворяет  $m = 2$ ;  $n = 3$ ;  $M(X) = 78$ . (Если  $m = 4$ ,  $n = 6$ , то углеводород не будет легкокипящим.) Таким образом, формула углеводорода C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. В молекуле X есть одна или несколько тройных связей, на что указывает образование осадка с солями Cu(I) и Ag(I), причем по крайней мере одна тройная связь находится на конце молекулы. Но при окислении продукта селективного гидрирования X возможно образование янтарной кислоты, из чего можно предположить, что молекула X линейна и вторая тройная связь также находится на конце молекулы. Тогда строение X: CH≡CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH — гексадин-1,5 (дипропаргил). Теоретически не исключен и вариант CH≡CCH=CCH=CCH<sub>2</sub>, но это противоречило бы наличию в молекуле двух групп структурно эквивалентных атомов водорода. Получение X:





кислые группы разделены несколькими атомами углерода, отрицательный заряд, возникающий на группе  $\text{COO}^-$  при диссоциации по первой стадии, мало сказывается на диссоциации второй  $\text{COOH}$ -группы. Примером может служить изменение констант по ряду двухосновных карбоновых кислот. Например, для  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$   $K_1 = 4.2 \cdot 10^{-2}$   $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-6}$ . Для  $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$   $K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$   $K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ , т. е. для адипиновой кислоты, карбоксильные группы которой разделены четырьмя атомами углерода, константы  $K_1$  и  $K_2$  различаются меньше, чем на порядок, хотя для любой двухосновной кислоты  $K_2$  будет меньше, чем  $K_1$ , так как вероятность диссоциации одной из двух  $\text{COOH}$ -групп всегда будет выше, чем только одной.

**3.35.** Простейшая формула  $\text{X} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . Поскольку число атомов водорода в молекуле  $\text{X}$  не может быть нечетным, brutto-формула  $\text{X}$  будет  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ . Очевидно,  $n = 1$ , если учесть низкую температуру кипения вещества. Поскольку  $\text{X}$  — окрашенное вещество, в молекуле  $\text{X}$  есть два сопряженных хромофора, сообщающих веществу окраску  $-\text{CO}-\text{CO}-$ . Кетональдегид исключен (вещество не обладает восстановительными свойствами), тогда  $\text{X}$  — диалетил:  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

**3.36.**  $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = 6\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  — уротропин (гексаметилентетрамин);

$\text{X}_1 \xrightarrow{\text{HNO}_3} (\text{CH}_2)_3\text{N}_6\text{O}_6 = \text{X}_2$  — гексоген;

$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4 = \text{X}_3$  — пентаэритрит;

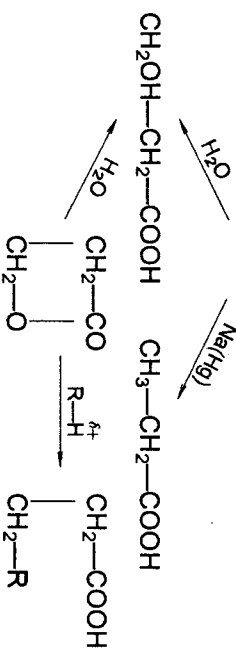
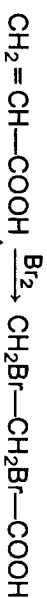
$\text{X}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2)_4$  — ТЭН (взрывчатое вещество).

**3.37.** Это происходит из-за возрастания вероятности возникновения заслоненной конформации (см. задачу 3—7).

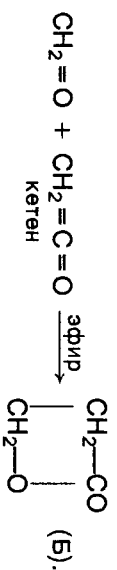
**3.38.** Причина разброса определяемых значений молярной массы вещества — ассоциация молекул. Можно предположить, что значение  $M_r \approx 150$  соответствует димеризованному состоянию, тогда на мономер приходится молярная масса  $M_r \approx 75$ . Это может соответствовать пропионовой кислоте, но для окончательного определения необходимы дополнительные исследования.

**3.39.** Простейшая формула вещества  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ , истинной может быть только формула  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Поскольку в молекуле отсутствуют кратные связи и циклы, в ней могут быть только спиртовые группы или эфирные группировки. Но в молекуле должно быть только две группы структурно эквивалентных атомов водорода, что соответствует структуре  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . (Это мог быть и пероксид  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  — малогустойчивое соединение.)

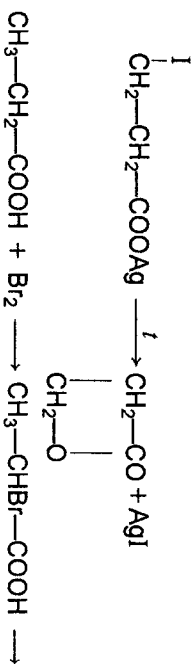
**3.40.** Если в молекуле вещества  $\text{B}$  или  $\text{D}$  содержится два атома углерода, то из условия  $\omega(\text{C}) = 0,5$  следует, что  $M_r = 48$ , а это нереально, поскольку вещества с brutto-формулой  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$  существовать не могут. Для  $N_c = 3$  возможен вариант  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ; при  $N_c = 4$  вещество также существовать не может ( $N_n > N_c + 2$ ). Если же  $N_c = 5$ ,  $M_r = 120$ , что противоречит условию. Итак,  $\text{B}$  и  $\text{D}$  имеют состав  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ . По описанию  $\text{D}$  — непредельная кислота, тогда ее строение  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ . Это акриловая кислота. Теперь надо установить структуру  $\text{B}$ . По условию гидратации  $\text{B}$  и  $\text{D}$  идентичны, следовательно  $\text{B}$  можно рассматривать как продукт дегидратации  $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (присоединение  $\text{H}_2\text{O}$  к акриловой кислоте идет против правила Марковникова из-за отрицательного индуктивного эффекта группы  $-\text{COOH}$ ). Тогда для  $\text{B}$  возможна структура  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$ . Это пропиллактон, свойства которого удовлетворяют условию задачи. Уравнения реакций:

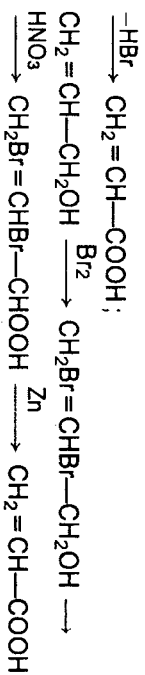


Получение  $\text{B}$  и  $\text{D}$ :

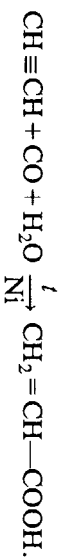


или



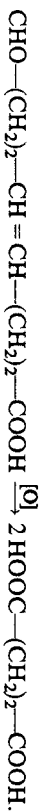


Промышленный способ:



3.41. Кристаллогидрат глюкокалевой кислоты  $\text{CHO—COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

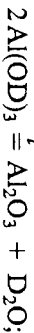
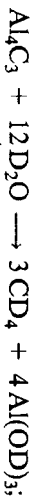
3.42. Найдем простейшую формулу X по результатам сжигания:  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ . По описанию в молекуле X есть кратные связи, группы  $\text{—CHO}$  и  $\text{—COOH}$ . Соотношение между числом атомов водорода и углерода в молекуле указывает, что в молекуле есть одна двойная связь  $\text{C}=\text{C}$ , если  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  — истинная формула. В этом случае условием удовлетворяет единственно возможный вариант строения:



Покажем, что X не может иметь никакой другой формулы, кроме  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$ . Атомы кислорода могут быть расположены только на конце молекулы, поскольку окисление шло по двойным связям, а группы  $\text{—OH}$  при двойных связях неустойчивы. Но если X —  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$ , где  $n > 1$ , в молекуле должно быть большее число атомов кислорода. Предлагаем самостоятельно показать, что в молекуле не могло быть группировки  $\text{—CO—CO—}$ , распавшейся при окислении по схеме:



3.44.



3.45. Пусть в смесь вошло  $x$  моль  $\text{HCOOH}$  и  $y$  моль неизвестной кислоты  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_2$ . По условию в результате сжигания образовалось  $2,2/44 = 0,05$  моль  $\text{CO}_2$  и  $0,72/18 = 0,04$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Значит, в смесь вошло  $0,05$  моль  $\text{C}$  и  $0,08$  моль  $\text{H}$ . На сжигание смеси израсходовалось:  $2,2 + 0,72 - 1,64 = 1,28$  г кислорода ( $0,08$  моль  $\text{O}$ ),

но в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  содержалось  $0,05 \cdot 2 + 0,04 = 0,14$  моль  $\text{O}$ . Следовательно, в смесь вошло  $0,14 - 0,08 = 0,06$  моль  $\text{O}$ . На тигрование смеси израсходовалось  $30/1000 = 0,03$  моль  $\text{KOH}$ , значит,

$$x + y = 0,03.$$

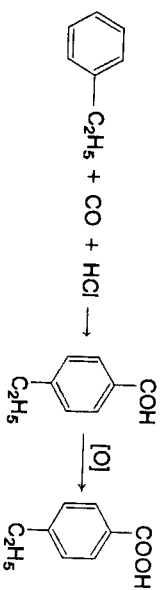
Выразим через  $x$  и  $y$  значения  $m$ ,  $n$ ,  $k$ :

$$0,08 = 2x + y \cdot m; \quad (2)$$

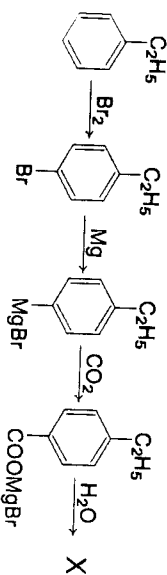
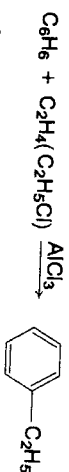
$$0,05 = 2x + y \cdot m; \quad (3)$$

$$0,06 = 2x + y \cdot k. \quad (4)$$

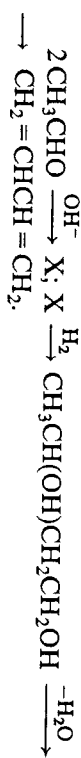
Сопоставление (1) и (4) дает  $k = 2$ . В молекулу неизвестной кислоты вошло два атома кислорода. Вычтем уравнение (3) из (1), а также удвоенное уравнение (3) из (2):  $0,02 = y(n-1)$ ;  $0,02 = y(2n-2)$ ;  $m = n + 1$ . Формула кислоты  $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}_2$  или  $\text{C}_{n-1}\text{H}_n\text{COOH}$ . Здесь  $n$  должно быть нечетным числом, так как  $(n+1)$  — четное. При  $n = 3$  X имеет формулу  $\text{C}_2\text{H}_3\text{—COOH}$ . Это акриловая кислота, которая действительно реагирует с бромной водой и используется для получения полиэфиров. По условию 6) кислота X не реагирует с бромной водой. Поэтому можно предположить, что X представляет собой производное бензола или его гомолога. Общая формула гомолога бензола  $\text{C}_{6+p}\text{H}_{2p+6}$ , тогда X имеет формулу  $\text{C}_{r+6}\text{H}_{2r+5}\text{COOH}$ :  $6 + r + 1 = 2r + 5 + 1$ ;  $r = 2$ , значит, формула X —  $\text{C}_8\text{H}_9\text{COOH}$  — *n*-этилбензойная кислота. Получение акриловой кислоты:



Реакция Гаттермана—Коха:



3.46. X — альдоль  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})$ ; B — буталиен;  $\text{X}_2$  — карбоновый альдегид  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{CHCHO}$ .  $\text{X}_2 \xrightarrow{[\text{O}]}$   $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{COOH})_2$ ;  
получение X:



3.47. Простейшая формула X —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , истинная —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ . По описанию X — гликоль. Поскольку при его окислении образуется главным образом один продукт, это симметричный гликоль:



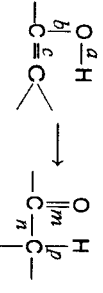
Получение X: карбоновая конденсация:



через реакцию Кижнера—Вольфа:



3.48. Запишем формулу превращения енола в карбонильное соединение:



Здесь энергии связей:  $a = E(\text{O}-\text{H})$ ,  $b = E(\text{C}=\text{C})$ ,  $c = E(\text{C}=\text{O})$ ,  $m = E(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CO})$ ,  $n = E(\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H})$  (см. приложение). Отсюда  $Q = -a - b - c + m + n + p = -452 - 393 - 556 + 671 + 389 + 410 = 69$  кДж;  $\Delta H = -69$  кДж/моль.

Получили, что при перегруппировке енола в карбонильное соединение энталпия имеет резко отрицательное значение. Это делает понятным правило Эльтекова с точки зрения энергетики: енолы неустойчивы и изомеризуются в карбонильные соединения. Однако следует помнить, что термодинамика процесса не связана напрямую с его кинетикой. Например, существуют и вполне устойчивые эфиры енолов, хотя при их перегруппировке должно выделяться значительное количество теплоты.

3.49. Из массового соотношения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  вычислим их молярное соотношение:

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}_2) : n(\text{SO}_2) = 1/18 : 7,33/44 : 3,56/64 = 1 : 3 : 1.$$

Пусть мы имеем по 1 моль каждого газа, тогда на смесь всего приходится 3 моль C, 1 моль S, 2 моль H. (Вдвое большее соотношение неравно, так как при таком значении молярных масс все три вещества не могли бы быть газами.) По условию на сжигание этой смеси расходуется 3 моль  $\text{O}_2$ , 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 моль  $\text{CO}_2$  и 1 моль  $\text{SO}_2$  образуются в результате реакций, т. е. всего в продуктах сгорания содержится 9 моль O. Значит, в исходную смесь входило 3 моль O, 2 моль H, 1 моль S. Дальнейший поиск можно разбить на три варианта: 1) в молекуле одного из газов три атома углерода; 2) только один из газов не содержит углерод; 3) в молекуле каждого газа по одному атому углерода.

Вариант 1. Углеродсодержащим газом могла быть сероокись углерода  $\text{COS}$ . Но тогда на оставшиеся два газа приходится комбинация  $\text{H}_2\text{SO}$ , что неразумно (оксид SO не существует).

Вариант 2. В молекуле одного из газов должно быть два атома углерода. Если это ацетилен, возможными комбинациями двух других газов могли быть  $\text{O}_2$  и  $\text{COS}$  или  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}$ . Если же газ — кетен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ , реального решения нет.

Вариант 3. Водород не мог входить в разные газы, поскольку сера, углерод и кислород проявляют четные значения валентностей, и в соединении с такими элементами не может входить один атом водорода. Тогда одним из газов мог быть формальдегид, другим —  $\text{CO}$ , третьим —  $\text{COS}$ .

Итак, получили три решения задачи: 1)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{SO}_2$ ; 2)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{COS}$ ;  $\text{O}_2$ ; 3)  $\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{COS}$ .

Примечание. Если в условии указать, что газы «горючие», то решение будет однозначным (вариант 3).

3.50. Вычислим молярное соотношение между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , образовавшимися в результате сжигания:

$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}_2) = 0,92/18 : 1/44 = 0,051 : 0,0227 = 2,25 : 1.$$

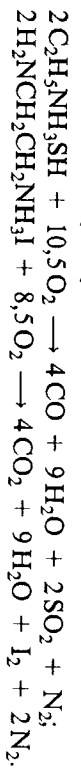
Получили, что в исходном веществе X на один атом углерода приходится не менее четырех-пяти атомов водорода. Даже если предположить, что весь водород вошел в воду, в веществе X на два атома C придется 9 атомов H. Это возможно лишь в том случае, если в молекуле X есть гетероатомы с валентностью большей 2. Одновалентные гетероатомы уменьшили бы это соотношение, а двухвалентные элементы не влияли бы на него; например, во всех производных алканов, содержащих кислород, но не имеющих в молекуле кратных связей и циклов, соотношение  $K = \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{C}}}$  такое же, как в соответствующем алкане, т. е.  $\frac{(2n+2)}{n}$ . Предельное же значение K для углеводородов и всех их производных с одно- и двухвалентны-

ми элементами составляет 4 : 1 (СН<sub>4</sub>, СН<sub>3</sub>ОН, СН<sub>3</sub>SH). Следовательно, в молекуле могли быть атомы N или P, но последнее исключено, так как в этом случае при конденсации продуктов сгорания до обычных условий образовалась бы фосфорная кислота, содержащая водород.

Пусть X — производное аминов. Для СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> в этом случае K = 5, для С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> — 3,5, но X может представлять соль амина двухосновной кислотой [С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NH<sup>-</sup>. Вычислим, какая масса продукта I приходится в этом случае на 1 моль:

$$\begin{cases} 1 \text{ г. в-ва I} & \text{— } 0,22 \text{ г N} \\ x \text{ г. в-ва I} & \text{— } 14 \text{ г N} \end{cases} \quad | \quad x = 64.$$

Можно предположить, что образовался SO<sub>2</sub>, тогда X — это [С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>HS<sup>-</sup>. Иной вариант идентификации продукта I является невозможным. Однако соотношение n(H) : n(C) = 9 : 2 может соответствовать и соли амина с одноосновной кислотой [Н<sub>2</sub>NСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>. Вычислим, какая масса продукта I приходится в этом случае на 2 моль N: x = 0,22/28; x ≈ 127 (1). Это соответствует соли 1,2-этилендиамина с HI. Итак, по крайней мере два вещества соответствуют условию задачи:

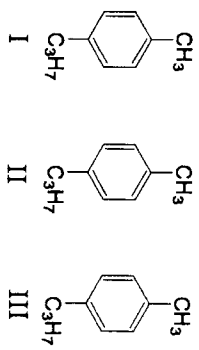


**3.51.** Максимальным значение K будет для газа, в котором один атом углерода связан с атомом, имеющим максимальную валентность и также связанным с водородом. Условно удовлетворяет метилсилан СН<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>. В солях СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> с двухосновными кислотами, например в [СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HS, величина K еще выше, но это кристаллические вещества.

**3.52.** Ход решения аналогичен решению задачи 3.57 с тем лишь дополнением, что необходимо учитывать возможность нахождения в веществе кислорода. Вероятные решения: [СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I; [СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br; [СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (O = S, Se, Te); [НСОО]<sub>2</sub>[N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

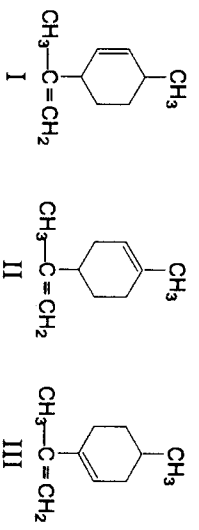
**3.53.** Вначале определим из данных условия простейшие формулы X, B и D: X — С<sub>5</sub>H<sub>8</sub>; B — СН<sub>2</sub>; D — С<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O. Поскольку при окислении как продукта гидрирования, так и дегидрирования X в жестких условиях образуется формально очень ненасыщенное вещество С<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, можно предположить, что в молекуле X есть шестичленный цикл, что дополнительно подтверждается невозможностью реакции между D и бромной водой. Тогда D — это СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СООН, т. е. метилбензойная кислота, одна из трех возможных голигуидовых кислот. В этом случае B — замещенный циклогексан. Следователь-

но, в молекуле X есть шестичленный цикл, соединенный с группой —СН<sub>3</sub>, тогда brutto-формула X — С<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (группа СН<sub>3</sub> окисляется труднее других алкилов и в итоге остается неизменной). Второй радикал в молекуле X окислился до —СООН. До насыщения в молекуле X не хватает четырех атомов водорода, значит, в молекуле есть две двойные связи (вариант с тройной связью исключен: при окислении X не образовался бы многоатомный спирт и дикетон-кислота). Если A представляет собой гомолог бензола с двумя радикалами, один из которых СН<sub>3</sub>, во втором радикале содержится три атома углерода. Но поскольку при нитровании A образуется главным образом одно нитропроизводное, радикал СН<sub>3</sub> находится в *para*-положении к С<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (нитрование в *ortho*-положение идет в меньшей степени из-за стерических препятствий, создаваемых группой С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Итак, в молекуле X есть две двойные связи. Вначале предположим, что обе двойные связи находились в цикле. Тогда возможны три варианта строения X:

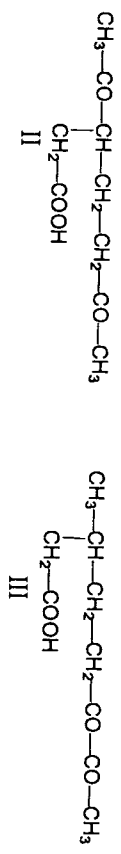


Формулы I и III неприемлемы, во-первых, потому, что при окислении таких веществ в итоге не образуется дикетоникислота (в первом случае будет двухосновная кислота и дикетон, а во втором — двухосновная кислота), а во-вторых, из-за отсутствия в их молекулах асимметрических атомов углерода. Структура II также неприемлема, поскольку в этом случае окисление в жестких условиях приведет к разрыву цикла и образованию двух продуктов — кетоникислоты и двухосновной кислоты.

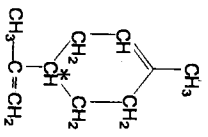
Следовательно, в молекуле X одна двойная связь входила в радикал, другая была в цикле. Опять получаем три возможных варианта строения:



Структура I исключена, так как при окислении образуется двухосновная дикетонокислота, а для структур II и III действительно возможно образование дикетонокислот:

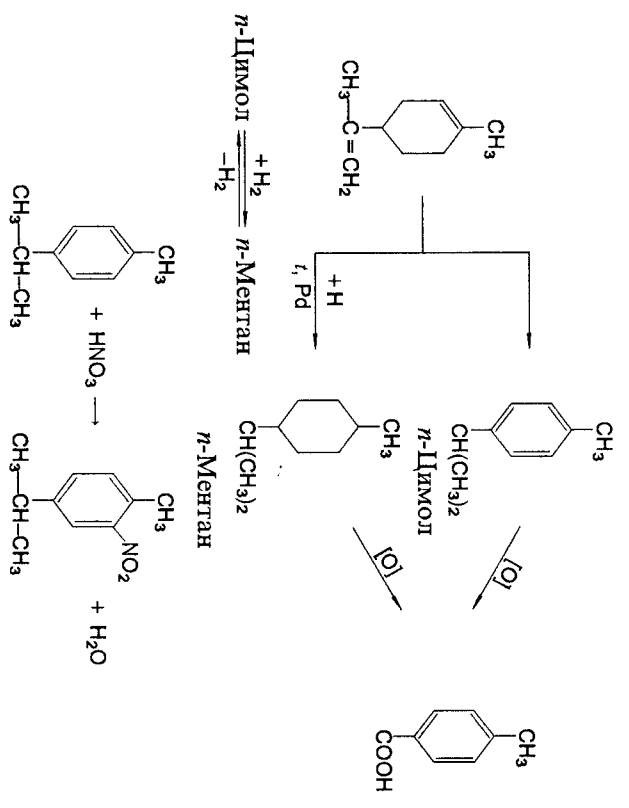
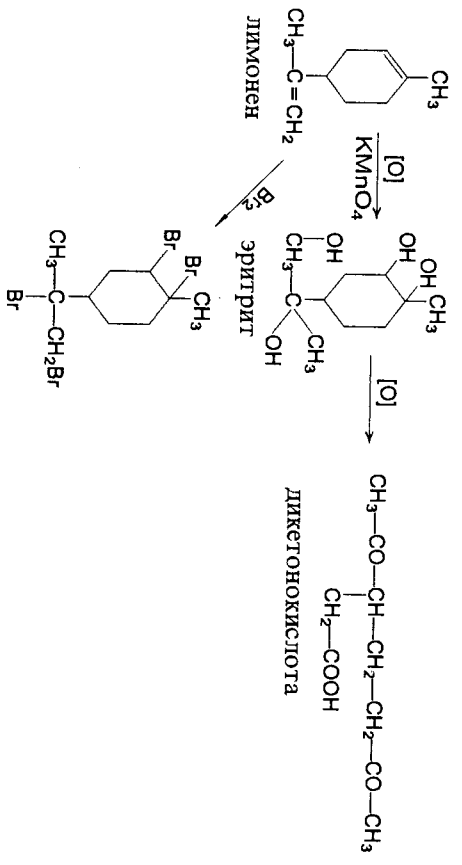


Дикетонокислота III исключена по двум причинам: во-первых, она должна быть окрашена (содержит два сопряженных хромофора — находящиеся рядом кетонные группы), во-вторых,  $\alpha$ -дикетонная группировка при окислении в жестких условиях легко разрушается. Итак, X имеет строение:

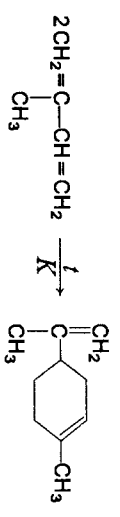


1-Метил-4-изопропенилциклогексен-1

Это лимонен или *d,l*-лимонен (асимметрический атом углерода помечен звездочкой).



*d*- или *l*-лимонен можно получить фракционной перегонкой скипидаров различных хвойных и эфирных масел. Рацемический лимонен можно получить по реакции димеризации изопрена (реакция Дильса—Альдера):

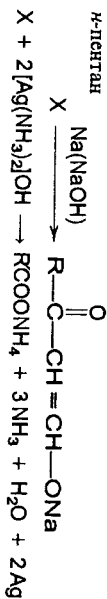
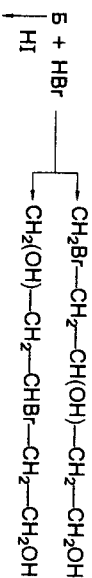
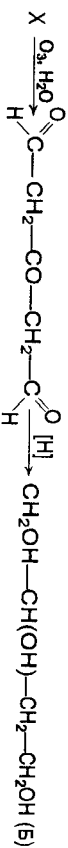


В свою очередь, изопрен может быть получен дегидрированием 2-метилбутана или 2-метилбутена на окисных алюмохромовых катализаторах, а получение этих углеводородов вполне доступно из природного сырья — нефти и попутных газов. (Изоамилен содержится в крекинг-бензине, а пентаны в «готовом» виде в попутных газах нефтедобычи.)

Подтвердить строение X можно с помощью различных физико-химических методов: ИК-, ПМР- и ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии, рентгенографии, электронографии, определения рефракции и т. д.



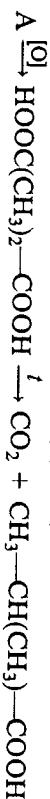




3.55. Исходя из массовой доли углерода простейшая формула  $X - C_3H_4$ . По описанию можно предположить, что  $B_3 - CO$ , тогда  $B_2 - HCOOH$ , соответственно  $B_1 -$  павелевая кислота. Поскольку эта кислота образовалась в результате дальнейшего окисления продукта озонлиза,  $B -$  это глиоксаль или ацетальдегид. С другой стороны, из условий превращения  $A$  следует, что  $A -$  диметилмалоновая кислота (при нагревании метилантарной прокислидо бы не декарбокислирование, а образование циклического ангидрида). Следовательно,  $A -$  это:



Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле  $X$  есть осколки либо  $=C_3H_8$  и  $CH_3-CH=$ , либо  $=C_3H_8$  и  $=CH-CH=$ . Покажем, что первый вариант исключен. Если число первых осколков принять за  $n$ , а вторых за  $m$ , то  $n(C_3H_8) + m(C_2H_4) = p(C_3H_4)$ .



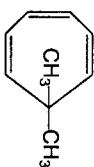
$$\begin{cases} 5n + 2m = 3p \\ 8n + m = 4p; 2m = 3p - 5n = 4n; m = 2n \end{cases}$$

Это неравенство, поэтому можно предположить, что в молекуле  $X$  есть цикл, в котором содержится  $n$  осколков  $=CH-C(CH_3)_2-CH=$  и  $m$  осколков  $=CH-CH=$ . Составляем систему:

$$\begin{cases} n(C_5H_8) + m(C_2H_4) = p(C_3H_4); \\ 5n + 2m = 3p \\ 8n + 2m = 4p; 2m = 3p - 5n = 4n; m = 2n \end{cases}$$

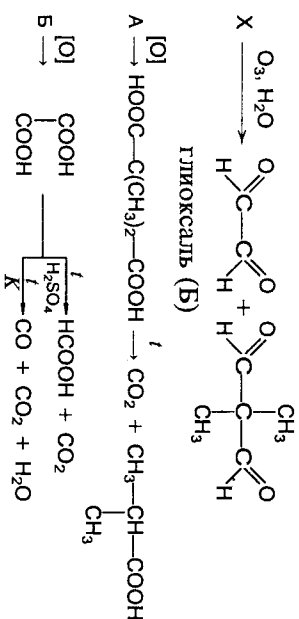
$n = 1, 2, 3$  и т. д.;  $m = 2, 4$ , и т. д.;  $p = 1; m = 2$ .

Если  $n = 2$ , то молярная масса  $X > 200$ , что противоречит условию. Значит, строение  $X$



1,1-диметил-2,4,6-циклогептатриен.

Уравнения реакций:

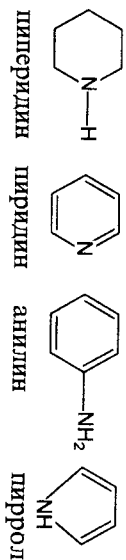


3.56. Углекислый газ поглотился щелочью и образовался карбонат натрия. При первом титровании  $Na_2CO_3$  оттитровывался до  $NaHCO_3$ , так как точка эквивалентности соответствует слабощелочной раствору с  $pH \approx 8$ . При втором титровании  $NaHCO_3$  перешел в  $H_2CO_3$  ( $CO_2 + H_2O$ ),  $pH$  раствора  $\approx 4$ . На первое титрование израсходовалось  $30 \cdot 10^{-3} = 0,03$  моль  $HCl$ , на второе —  $0,02$  моль  $HCl$ . Масса осадка  $AgCl$  составляет  $7,16$  г;  $n(AgCl) = 0,06$  моль. Но всего на титрование израсходовалось  $0,02 + 0,03 = 0,05$  моль  $HCl$ , значит,  $0,01$  моль  $Cl$  входило в вещество. Следовательно,  $M(X) = 29 \cdot 4,4 \approx \approx 127$ . Поскольку на второе титрование израсходовалось  $0,02$  моль  $HCl$ , то в порции сожженного вещества содержалось  $0,02$  моль  $C$ .

Вычислим, сколько молей  $C$  и  $Cl$  приходится на 1 моль вещества:  $n(C) = 0,02 \cdot 127 / 0,6345 \approx 4$  моль;  $n(Cl) = 0,01 \cdot 127 / 0,6345 \approx 2$  моль. На остаток приходится  $127 - 4 \cdot 12 - 2 \cdot 35,5 = 8$  г. Итого, в молекуле  $X$  есть еще восемь атомов водорода. Тогда формула  $X - C_4H_8Cl$ .

Вычисляем количество вещества  $NaOH$  в исходном растворе. На образование  $0,01$  моль  $NaCl$  и  $0,02$  моль  $Na_2CO_3$  израсходовалось  $0,05$  моль  $NaOH$ , значит, в растворе осталось  $0,05$  моль  $NaOH$ . На титрование этого количества израсходовалось  $(n_0 - 0,05)$  моль  $HCl$ , кроме того,  $0,02$  моль  $HCl$  израсходовалось на титрование  $Na_2CO_3$  до  $NaHCO_3$ :  $n_0 - 0,05 + 0,02 = 0,03$ ;  $n_0 = 0,06$  моль. В исходном растворе  $\omega(NaOH) = \frac{0,06 \cdot 40}{48} = 0,05$ .

3.57. Запишем структурные формулы веществ:

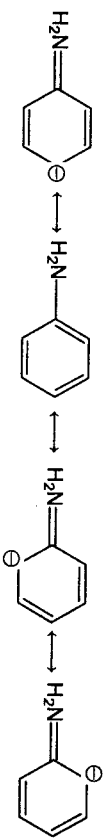


Здесь пиррол является наиболее слабым основанием, так как свободная электронная пара атомов азота участвует в образовании ароматического секстета π-электронов. Электронная плотность неподеленной пары р-орбитали азота сильно смещена в сторону кольца, из-за чего присоединение протонов к молекуле пиррола идет труднее, чем у остальных веществ.

Пиперидин — наиболее сильное основание, так как свободная электронная пара азота не участвует в сопряжении, а группа  $-(CH_2)_5-$  проявляет, как и все радикалы без кратных связей, положительный индуктивный эффект.

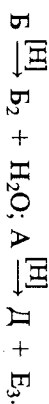
Пиридин — более слабое основание, чем пиперидин, так как хотя электронная пара азота и не втягивается ядром (в цикле уже есть шесть π-электронов, образующих единую ароматическую систему, но атом азота связан с двумя атомами углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (—I-эффект со стороны кольца).

Анилин, на первый взгляд, должен быть более сильным основанием, чем пиридин (атом азота связан только с одним атомом  $C_{sp^2}$ ), но из-за мезомерного эффекта свободная пара как бы втягивается в ядро:

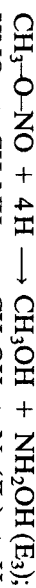


Из-за большего вклада мезомерного эффекта по сравнению с индуктивным для анилина пиридин оказывается несколько более сильным основанием. Строго говоря, оба эти соединения должны иметь одинаковый порядок силы основности, что и подтверждается экспериментальными данными.

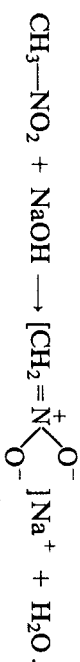
3.58. В состав веществ А и Б помимо углерода входит азот (см. задачу 3.65). Если в молекуле А или Б содержится один атом азота и один атом С, на разность приходится  $61 - 12 - 14 = 36$  а. е. м. Соединение  $CHCl$  не может быть стабильным, поэтому возможным вариантом состава А и Б является  $CH_3NO_2$ . Запишем схему превращений:



Восстановление Б может давать либо  $CH_3NH_2$ , либо  $CH_3OH$ , но поскольку Д образуется при гидролизе А, формула Д —  $CH_3OH$ . Тогда А —  $CH_3-O-NO$ ; Б —  $CH_3NO_2$ .



Нитрометан может давать с NaOH соли:



Итак, А —  $CH_3O-NO$  (метилнитрит); Б —  $CH_3-NO_2$  (нитрометан).

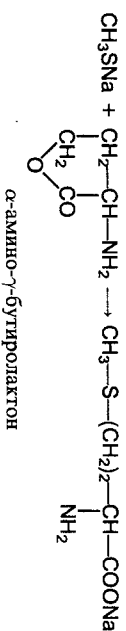
3.59. Если в простейшей формуле вещества число атомов водорода и углерода связано соотношением  $N_H = 2N_C + 2$ , простейшая формула и будет истинной, а для соотношения  $N_H = 2N_C + 1$  истинная формула представляет удвоенную простейшую, поскольку число атомов водорода в молекуле кислородосодержащего органического вещества, не относящегося к радикалам, не может быть нечетным и не может превышать  $2N_C + 2$ .

3.60. Вещество —  $C_6H_5Cl$ .

3.61.

Аминокислота X — метионин  $CH_3-S-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$ ;  
 $X_2$  — цистеин  $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ .

Синтез рацемического метионина:



3.62. Вначале проанализируем случай, когда весь водород, входящий в состав вещества, перешел в результате сжигания в воду. При переходе от гомолога  $C_nH_mX$  к  $C_{n+1}H_{m+2}X$   $m_1(CO_2)/m_1(H_2O) = m_2(CO_2)/m_2(H_2O)$ .

$$\frac{M(\text{CO}_2) \cdot n}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5m} = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot (n+1)}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5(m+2)}; \quad m = 2n.$$

Однако все вещества типа  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}$  содержат в молекулах либо циклы, либо кратные связи, что исключено по условию. Но если в молекуле есть один атом галогена (фтора или хлора), при сжигании 1 моль вещества образуется 1 моль  $\text{HF}$ . Следовательно, условию задачи удовлетворяют гомологические ряды, например, фтор- и хлоралканов:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}(\text{Cl})$ .

**3.63.** Вычислим молярное соотношение между образовавшимися  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}_2) = 3 : 5$ . Суммарно в смеси на три атома углерода приходится 10 атомов водорода. Но такое высокое соотношение  $\text{H}_n/\text{C}_n$  может быть лишь в том случае, если один из газов — метан или водород. Анализируем первый вариант:  $\text{CH}_4$  не реагирует с раствором перманганата калия, значит, в этом случае в смеси  $\varphi(\text{CH}_4) = 2/3$ . Пусть в смеси на 2 моль  $\text{CH}_4$  содержится 1 моль газа с формулой  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_z$ . Суммарно такая смесь содержит  $(m+8)$  моль  $\text{H}$  и  $(n+2)$  моль  $\text{C}$ . По условию  $(m+8)/(n+2) = 10/3$ ;  $3m = 10n - 4$ . Если  $n = 1$ , то  $m = 2$ , если же  $n = 2$ , то  $m = 16/3$ , что нереально. Если  $n > 2$ , то  $m$  превышает предельно допустимое значение  $(2n+2)$ . Если в молекуле газа один атом углерода и два атома водорода, то единственное решение — формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$ , поскольку  $\text{HCOOH}$  — жидкость. Если же один из газов водород, то, аналогично рассуждая, получим, что второй газ  $\text{C}_3\text{H}_6$  — пропен (циклопропан не реагировал бы на холоду с раствором  $\text{KMnO}_4$ ). Итак, задача имеет два решения:  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  либо  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{H}_2$ .

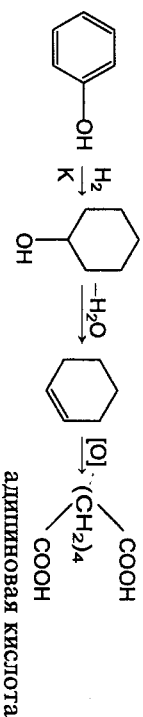
**3.64.**  $n = 2$ :  $\text{CCl}_3$ — $\text{COOH}$ ;  $\text{CF}_3$ — $\text{COOH}$ ;  $n = 3$ :  $\text{C}_3\text{Cl}_8$ .

**3.65.** Будем рассматривать данное органическое вещество как производное углеводородов. Если в молекуле есть  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{O}^{\text{II}}$ , то  $M$ , также будет четным числом, поскольку значения  $A_i(\text{O})$  и  $A_i(\text{S})$  — четные числа, а атомы двухвалентных элементов входят в молекулу органического вещества «без нарушения» общего числа атомов водорода (например, в любом органическом веществе  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  есть либо одна двойная связь, либо один цикл и т. д.). Фтор имеет нечетное значение  $A_i$ , и валентность 1, поэтому при наличии в молекуле любого числа атомов фтора значение  $M$  будет четным числом (один атом фтора замещает один атом водорода). Другими словами, если сумма значений атомной массы элемента и его валентности — четное число, значение  $M$ , органического вещества также будет четным. Из условия следует, что только для азота это требование не выполняется

(нитросоединения можно рассматривать условно как производные пятивалентного азота, хотя это не совсем корректно).

**3.66.** Вещество  $\text{X}$  — фторотан;  $\text{CF}_3$ — $\text{CH}_2\text{ClV}$ .

**3.67.** Простейшая формула  $\text{X}$ , вычисленная из  $\omega(\text{C})$ , —  $\text{C}_3\text{H}_5$ ; истинная формула  $(\text{C}_6\text{H}_{10})_n$ . Образование при окислении  $\text{X}_3$  двухосновной кислоты позволяет предположить, что в молекуле  $\text{X}_3$  есть один цикл и двойная связь, тогда очевидно, что формула  $\text{X}_3$  —  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (циклогексен), а  $\text{X}$  — фенол:



Вычисление эквивалентной массы кислоты из условий титрования соответствует адипиновой кислоте.

**3.68.**  $\text{CF}_3$ — $\text{COOH}$  — трифторуксусная кислота.

**3.69.**  $\text{A}$  —  $\text{CO}$ ;  $\text{B}$  —  $\text{COONa}$ ;  $\text{A}_1$  —  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{B}_2$  —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{D}_1$  —  $\text{HCOOH}$ ;  $\text{E}$  —  $\text{CO}_2$ .

**3.70.**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{AgCN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{—NC} + \text{AgI}$  (изонитрил). Одновременно образуется и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CN}$ .

**3.71.**



**3.72.**  $\text{F}$  — бензол;  $\text{B}_1$  — орто-дихлорбензол;  $\text{D}_1$  — пара-дихлорбензол;  $\text{D}_3$  — терефталевая кислота;  $\text{B}_3$  — бензойная кислота;  $\text{B}_3$  — орто-фталевая кислота;  $\text{A}_1$  — хлорбензол.



**3.73.** Начнем с установления структуры вещества  $\text{A}_1$ . Простейшая формула его, полученная из массовых долей элементов,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ , не может быть истинной, так как в молекуле устойчивого органического вещества, содержащего углерод, азот и водород, не может содержаться нечетное число атомов азота и четное число атомов водорода. Если формула  $\text{A}_1$  —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ , то это, очевидно, диамин, образующийся при взаимодействии галогенпроизводного с аммиаком. Поскольку в ПМР-спектре  $\text{A}_1$  есть четыре типа сигналов, возможны только два варианта строения, учитывая, что две аминогруппы (как и две группы  $\text{OH}$ ) неустойчивы возле одного атома углерода:



Найдем максимально и минимально возможные значения  $a$  и  $b$ :  
 $\max(b) = 1,616$ ;  $\min(b) = 1,584$ ;  $\max(a) = 1,01$ ;  $\min(a) = 0,99$ . Тогда  
 $\max\left(\frac{b}{a}\right) = 1,632$ ,  $\min\left(\frac{b}{a}\right) = 1,568$ . Теперь вычислим наименьшее и наибольшее возможное значение  $\omega(C_3H_8)$  в смеси:

$$\omega_1(C_3H_8) = \frac{1,55 - 1,568}{0,084} = 0,98;$$

$$\omega_2(C_3H_8) = \frac{1,55 - 1,632}{0,084} = 0,21.$$

Таким образом, и в данном случае точность определения массовой доли пропана в смеси является явно неудовлетворительной. Напомним, что в общем случае относительная погрешность функции  $z = f(a, b)$  определяется по формуле:

$$\Sigma_z = \Sigma_a \left| \frac{\partial z}{\partial a} \right| z + \Sigma_b \left| \frac{\partial z}{\partial b} \right| z.$$

где  $\delta a$  и  $\delta b$  — относительные погрешности  $a$  и  $b$ . Формула дает удовлетворительные результаты при небольших значениях  $\delta a$  и  $\delta b$ .

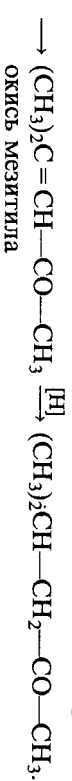
**3.76.** Для кислот соли двухосновной кислоты  $H_2X$  величина рН может быть вычислена по формуле  $pH \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2}$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации кислоты  $H_2X$ . Двухосновная карбоновая кислота будет тем сильнее, чем ближе друг к другу находятся группы —COOH. Если же группы —COOH находятся далеко друг от друга, их взаимное влияние незначительно. Но и в этом случае константы диссоциации — величины порядка  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$  и рН раствора соли КНХ составит 5—6.

**3.77.** Органическое вещество может не содержать кратных связей, но вызывать обезвешивание бромной воды или перманганата калия за счет своих сильных восстановительных свойств (это может быть провянодное серы, кремния или фосфора, способное восстанавливать при обычных условиях  $KMnO_4$  или  $Vi_2$ ). В частности меркаптаны и ряд их провянодных способны вызывать обезвешивание этих реагентов. Более универсальным реактивом на соединения, содержащие кратные углерод-углеродные связи, является тетраитрометан, дающий в присутствии непредельных соединений желтое окрашивание.

**3.78.** X —  $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH_3$  — изобутилметилкетон;



Получение X:



**3.79.** Наименее полярна связь в  $C_2H_6$  ( $C_{sp^3}-H$ ). Далее идут тексен-1, пропен и этен (положительный индуктивный эффект алкидов несколько снижает электроотрицательность углерода). За ними следуют бензол и ацетальдегид. Наиболее полярна связь  $C_{sp}-H$  в соединении  $CN \equiv C-CO-CH_3$ , так как электроотрицательность атома  $C_{sp}$  несколько увеличивается из-за  $-I$ -эффекта группы —COOH.

**3.80.**  $CH_3NO-C(CH_3)=CH_2-CO-CH_3$ .

**3.81.**  $Al(C_2H_5)_3$  (в парах — димер); X — Al; Y —  $C_2H_5$ ;  $D_2$  —  $Al_2O_3$ .  
Получение  $D_1$ :  $AlH_3 + 3CH_2=CH_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$ .

**3.82.** X:  $Al(OC_2H_5)_3$ ; B:  $C_2H_5OH$ ; D:  $Al(OH)_3$ ; X<sub>2</sub>:  $Al_2O_3$ .

**3.83.** Исходя из массовых долей элементов, можно установить простейшую формулу X —  $C_7H_{12}O_4$ . Если на одну молекулу X приходится  $n$  групп —OH, то объем выделенного водорода на 1 моль составит 11,2л. Составим пропорцию:

$$M/2,055 = 11,2n/0,432; M = 53,3n.$$

Пусть в молекуле X есть  $m$  групп —COOH. Тогда:

$$\begin{matrix} M_r X & \text{— } m \cdot 10^4 \text{ мл } 0,1 \text{ р-ра КОН} & | & M = 160m. \\ 1,29 \text{ г X} & \text{— } 80 \text{ мл } 0,1 \text{ р-ра КОН} & & \end{matrix}$$

Если формула  $C_7H_{12}O_4$  является истинной, то в молекуле X есть две группы —OH и одна группа —COOH. Кратные связи в молекуле отсутствуют, значит, в ней есть цикл. По условию, при окислении образовалась трехосновная карбоновая кислота, следовательно, формула  $C_7H_{12}O_4$  может являться истинной: альдегидная группа окисляется до —COOH, а связь C=C в цикле разрывается по схеме:



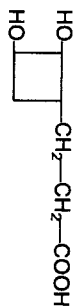
Именно поэтому образовался всего один продукт окисления. Две карбоксильные группы при одном атоме углерода при нагревании неустойчивы, поэтому строение А может быть следующим:



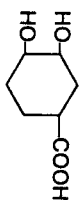
СООН



Структура II исключена согласно спектроскопическим данным. Теоретически кислота со структурой I могла образоваться из двух соединений:



III



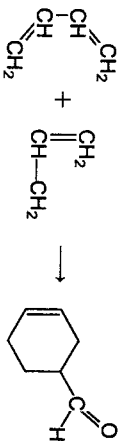
IV

Соединение III не может быть устойчивым к реакциям присоединения (Хорошо известно, что, например, циклобутан, взаимодействуя с галогенами, не только вступает в реакцию замещения, но параллельно проходит и реакция присоединения с раскрытием цикла.) Следовательно, X имеет структуру IV.

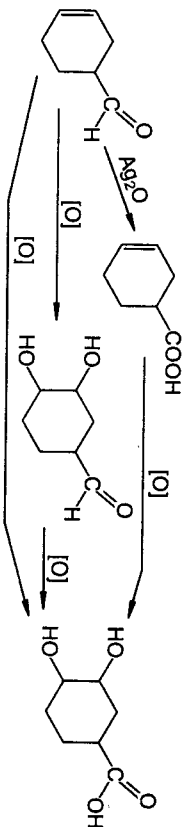
Получение X:



Далее следует использовать реакцию Дильса-Альдера:



Чтобы ввести по месту двойной связи две группы —ОН, можно вначале провести окисление в мягких условиях, например, перманганатом или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а уже затем окислить альдегидную группу до —СООН. Можно и совместить эти два этапа окисления:



3.84. Найдем, сколько молей О и С содержится в смеси кислот:  $n(\text{C}) = 0,03$ ;  $n(\text{H}) = 0,06$  моль. На сжигание израсходовалось  $1,32 + 0,54 - 1,22 = 0,64$  г О (0,04 моль О). Всего кислорода в продуктах сгорания было  $0,06 + 0,03 = 0,09$  моль; тогда в самом веществе содержалось  $0,09 - 0,04 = 0,05$  моль О. Составим систему уравнений, приняв, что формула искомого кислоты  $\text{C}_x\text{H}_m\text{O}_n$ , обозначив  $n(\text{НСООН})$  в смеси через  $x$ , а  $n(\text{X})$  — через  $y$ :

$$x + y = 0,02 \quad \text{— из условия титрования};$$

$$2x + ky = 0,05 \quad \text{— общее число молей О в смеси};$$

$$2x + my = 0,06 \quad \text{— общее число молей Н в смеси};$$

$$x + ny = 0,03 \quad \text{— общее число молей С в смеси}.$$

Преобразуем уравнения (1) и (4), получаем систему:

$$2x + 2y = 0,04; \quad (1)$$

$$2x + ky = 0,05; \quad (2)$$

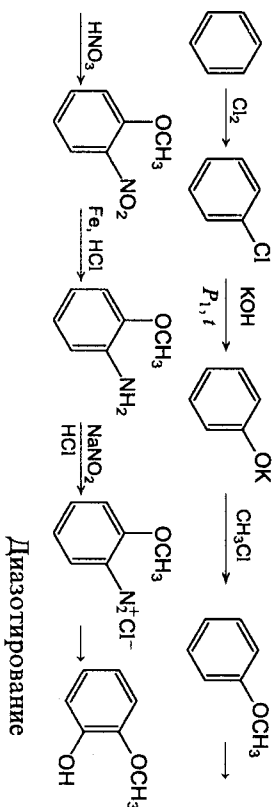
$$2x + my = 0,06; \quad (3)$$

$$2x + 2ny = 0,06. \quad (4)$$

Вычитая (4) из (3), получим  $m = 2n$ . Вычтем из уравнения (3) уравнение (2):  $y \cdot (m - k) = 0,01$ . Теперь вычтем из уравнения (2) уравнение (1):  $y \cdot (k - 2) = 0,01$ ;  $k = n + 1$ . Формула X — это  $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{COOH}$  (гликолевая кислота), но ее молекула не содержит асимметрических атомов углерода. При  $n = 3$  молекула глиперино-вой кислоты действительно содержит один асимметрический атом углерода:  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ .

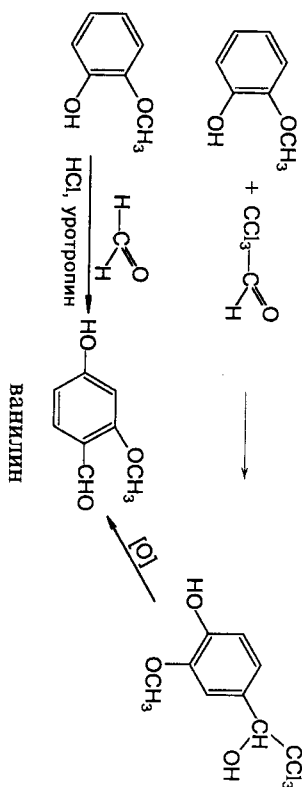


3.85. Один из промышленных способов получения ванилина состоит в синтезе через 2-метоксифенол (гваякол):

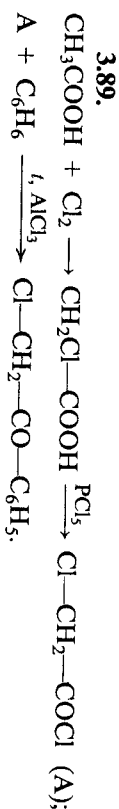
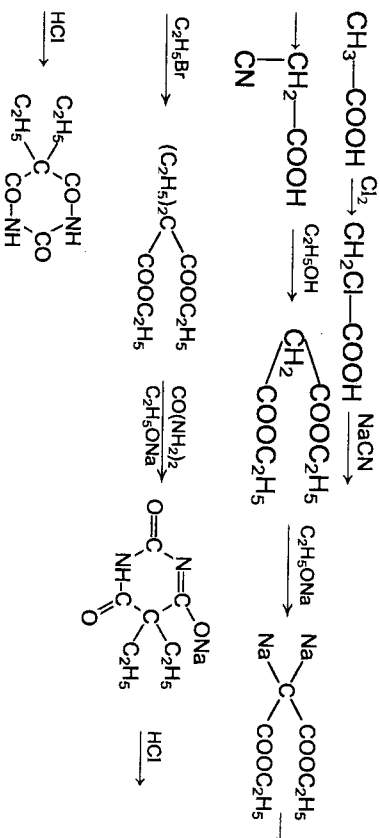
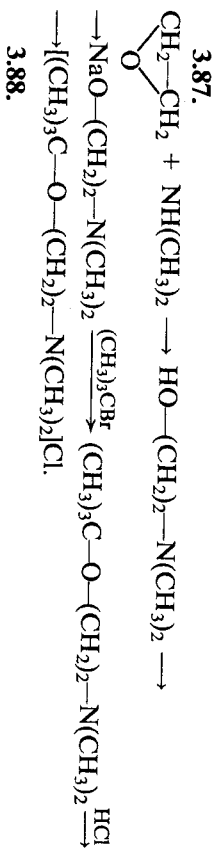


Диазотирование

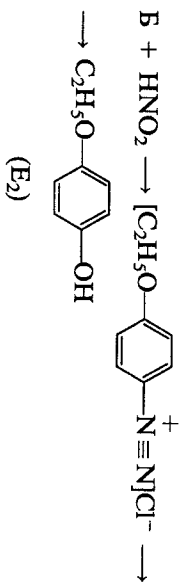
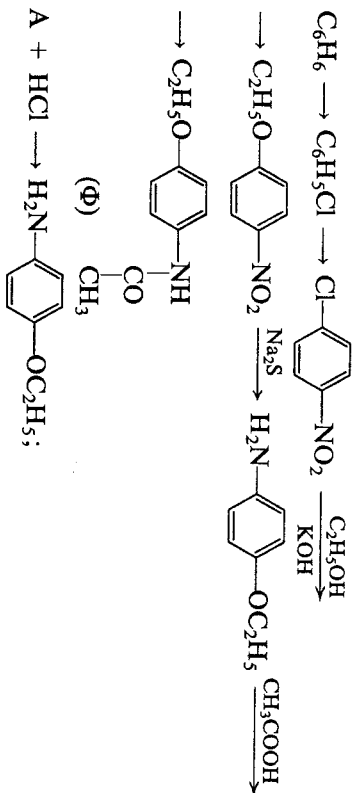
Получение ванилина из гваякола:



3.86. Из-за наличия в молекуле двух карбоксильных групп раствор глутаминовой кислоты имеет кислую реакцию, а среда раствора натриевой соли незначительно отклоняется от нейтральной.



3.90. Вещество А — фенацетин (1-этокси-4-ацетаминобензол)



3.91. Строеие цитраля:

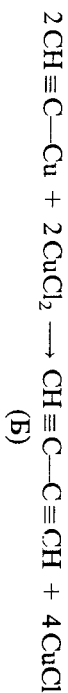


3.92. Найдем простейшую формулу А из соотношения масс  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :  $n(\text{C}) : n(\text{H}) = \left(\frac{4,89}{44}\right) : \left(\frac{22}{18}\right) = 1 : 2$ . Отсюда формула А —

$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Из соотношения масс  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующихся при окислении смеси А и Б, следует, что суммарно в смеси на 1 моль С приходится 1 моль Н. Пусть формула Б —  $\text{C}_x\text{H}_y$ ; тогда  $n + x = 2n + 2y$ ;  $y = \frac{x-n}{2}$ . Если  $x = 3$ ,  $n = 1$ ,  $y = 1$ , то Б не может быть  $\text{C}_3\text{H}_2$ . При  $x = 4$ ,  $n = 2$ ,  $y = 1$  формула Б —  $\text{C}_4\text{H}_2$ . По условию, в молекуле Б есть тройная связь (на это указывает образование осадка с солями  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ), значит, газ Б имеет строение  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Это бутadiин (диацетилен). Следовательно, газ А —  $\text{C}_2\text{H}_2$  (этилен).



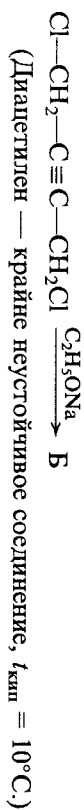
Получение диацетиленна:



или



или



## ПРИЛОЖЕНИЕ

Энтальпии разрыва связей (H, кДж/моль)

Таблица 1

Связь	H	Связь	H	Связь	H	Связь	H
H—H	436	F—F	155	Cl—Cl	243	Br—Br	194
I—I	153	O=O	498	N≡N	942	H—F	570
H—Cl	432	H—Br	366	H—I	299	C <sub>sp<sup>2</sup>—C<sub>sp<sup>3</sup></sub></sub>	355
C <sub>sp<sup>2</sup>—C<sub>sp<sup>2</sup></sub></sub>	376	C <sub>sp<sup>2</sup>—C<sub>sp<sup>2</sup></sub></sub>	376	C=C	556	C <sub>sp<sup>2</sup>—H<sub>1</sub></sub>	411
C <sub>sp<sup>2</sup>—H<sub>π</sub></sub>	408	C <sub>sp<sup>2</sup>—H<sub>π</sub></sub>	404	C <sub>sp<sup>2</sup>—HCH<sub>2</sub></sub>	423	C <sub>sp<sup>2</sup>—HCH</sub>	420
C <sub>sp<sup>3</sup>—C<sub>CO</sub></sub>	389	C <sub>sp<sup>3</sup>—C<sub>CN</sub></sub>	434	C <sub>бен</sub> —C <sub>CO</sub>	416	C=O	671
C≡N	816	C <sub>sp<sup>3</sup>—CF</sub>	446	C <sub>sp<sup>3</sup>—O</sub>	383	C <sub>sp<sup>2</sup>—O</sub>	393
O—H	452	C <sub>sp<sup>3</sup>—N</sub>	301	N—N	196	C <sub>sp<sup>3</sup>—Cl</sub>	345
C <sub>бен</sub> —Cl	358	C <sub>sp<sup>3</sup>—Br</sub>	294	C <sub>sp<sup>2</sup>—Br</sub>	297	N—H	387

Таблица 2

Кристаллохимические радиусы ионов, пм (1 пм = 10<sup>-12</sup> м = 0.01 Å)

Ион	Радиус	Ион	Радиус	Ион	Радиус	Ион	Радиус
Ac <sup>3+</sup>	111	Cu <sup>+</sup>	98	Na <sup>+</sup>	98	Br <sup>-</sup>	196
Al <sup>3+</sup>	57	Cu <sup>2+</sup>	80	Ni <sup>2+</sup>	74	Cl <sup>-</sup>	181
Ag <sup>+</sup>	133	Fe <sup>2+</sup>	80	Pb <sup>2+</sup>	125	I <sup>-</sup>	220
Au <sup>+</sup>	137	Fe <sup>3+</sup>	67	Rb <sup>+</sup>	149	F <sup>-</sup>	133
Ba <sup>2+</sup>	138	Hg <sup>2+</sup>	112	Sr <sup>2+</sup>	120	N <sup>3-</sup>	148
Be <sup>2+</sup>	34	K <sup>+</sup>	133	Tl <sup>+</sup>	13	O <sup>2-</sup>	136
Ca <sup>2+</sup>	104	La <sup>3+</sup>	104	Tl <sup>3+</sup>	105	S <sup>2-</sup>	182
Cd <sup>2+</sup>	99	Li <sup>+</sup>	68	U <sup>3+</sup>	104	Se <sup>2-</sup>	193
Co <sup>2+</sup>	78	Mg <sup>2+</sup>	74	Zn <sup>2+</sup>	83	Te <sup>2-</sup>	211
Cs <sup>+</sup>	165	Mn <sup>2+</sup>	91				

Примечание. Значения радиусов ионов приведены для координационного числа 6. Для КЧ 4 поправка составляет -6%, для КЧ 8 — +3%.

Таблица 3

Ковалентные радиусы атомов (пм)

Атом	Радиус	Атом	Радиус	Атом	Радиус	Атом	Радиус
H	28	Si	177	O(—)	66	F	64
B	89	P	110	O(=)	59	Cl	99
C(—)	77	N(—)	70	S	104	Br	114
C(=)	70	N(=)	55	Te	137	I	130
C(≡)	60	N(≡)	177				

Примечание. В молекуле H<sub>2</sub> r(H) = 37 пм.

Энергия ионизации атомов ( $E(I_1)$ ) и ионов ( $E(I_2)$ ) (эВ)  
(1 эВ = 96,49 кДж/моль)

Элемент	$E(I_1)$	$E(I_2)$	Элемент	$E(I_1)$	$E(I_2)$
H	13,6	-	Br	11,8	21,8
He	24,6	54,4	I	10,5	19,1
Li	5,39	75,6	K	4,34	31,8
Be	9,32	18,2	Rb	4,18	27,5
B	8,30	21,2	Cs	3,89	25,1
C	11,3	24,4	Fr	3,98	-
N	14,6	29,6	Tl	6,11	20,4
O	13,6	35,1	Cr	6,77	16,5
F	17,4	35,0	Mn	7,44	15,6
Ne	21,6	41,1	Fe	7,89	16,2
Na	5,14	47,3	Co	7,87	17,1
Mg	7,65	15,0	Ni	7,64	18,2
Al	5,99	18,8	Zn	9,39	18,0
Si	8,15	16,3	Cd	8,99	16,9
P	10,5	19,8	Hg	10,4	18,8
S	10,4	23,4	Sr	5,70	11,0
Cl	13,0	23,8	Ba	5,21	10,0
Ar	15,8	27,6	Ra	5,28	10,2
Cu	7,23	20,3	Pb	7,42	15,0
Ag	7,58	21,5	U	6,19	11,6
Au	9,23	20,5		6,84	-

Таблица 5

Относительная электроотрицательность элементов ( $E$ )

H	2,1	B	2	C	2,5	N	3,1	O	3,5	F	4										
Li	1,0	Be	1,5	Mg	1,2	Al	1,6	Si	1,8	Ge	1,8	In	1,5	Sn	1,8	Sb	1,8	Te	2,1	I	2,6
Na	0,93	K	0,91	Ca	1,04	Ga	1,8	As	2,1	Se	2,5	Br	2,8								
Rb	0,89	Sr	0,99	In	1,5	Sn	1,8	Sb	1,8	Te	2,1	I	2,6								

Примечание. Для грубой оценки степени ионности ковалентной полириной связи  $A \rightarrow B$  можно использовать формулу:  $f \approx 0,23(E_B - E_A)$

Сродство к электрону атомов неметаллов (кДж/моль)

Элемент	Сродство к электрону	Элемент	Сродство к электрону	Элемент	Сродство к электрону
Cl	349	S	200	O	142
F	333	Se	195	C	123
B	29	Br	325	Te	193
As	103	He	-21	I	290
Si	178	P	77	At	-36

Таблица 7

Межъядерные расстояния в молекулах  $l$ , (пм)

Связь	$l$	Связь	$l$	Связь	$l$	Связь	$l$
H <sub>2</sub>	74	HF	92	HCl	127	HBr	141
HI	161	O <sub>2</sub>	121	F <sub>2</sub>	141	Cl <sub>2</sub>	199
Br <sub>2</sub>	228	I <sub>2</sub>	267	C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	154	C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	152
C <sub>sp<sup>2</sup></sub> =C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	134	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	148	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> ≡C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	121	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -C <sub>sp<sup>2</sup></sub>	143
C <sub>sp</sub> -C <sub>sp</sub>	138	C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H	111	C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H	108	C <sub>sp</sub> -H	106

Таблица 8

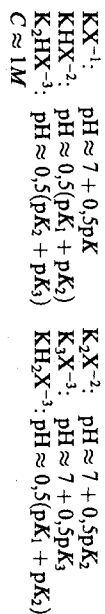
Значения рК некоторых кислот (рК = -lgK)

Одноосновная кислота	рК <sub>1</sub>	Многоосновная кислота	рК <sub>1</sub>	рК <sub>2</sub>	рК <sub>3</sub>
HF	3,21	H <sub>2</sub> S	6,99	12,6	-
HOCl	7,53	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,85	7,2	-
HClO <sub>2</sub>	1,97	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	1,72	-
HBr	-8	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,8	6,5	-
HOBr	8,66	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,89	1,64	-
HBrO <sub>3</sub>	0,7	H <sub>2</sub> Se	11	11	-
HOI	10,64	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2,75	8,5	-
HIO <sub>3</sub>	0,77	H <sub>2</sub> Te	2,64	12,16	-
HIO <sub>4</sub>	1,61	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	2,57	7,74	-
HNO <sub>2</sub>	3,16	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	7,61	10,95	15
NH <sub>3</sub>	4,7	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	1,23	-	-
HCN	9,3	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1,51	6,79	-
HCOOH	3,75	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15	7,211	12
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	9,2	-	-
CCl <sub>3</sub> COOH	0,7	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	2,25	6,77	-
CF <sub>3</sub> COOH	0,3	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,35	10,32	11,53
		(CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)			-

Таблица 8, продолжение

Одноосновная кислота	рК <sub>1</sub>	Многоосновная кислота	рК <sub>1</sub>	рК <sub>2</sub>	рК <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,25 9,9 9,15 3,74 11,7	4,27 11,8 12,74 7,7 -	- 13,7 13,8 -

Примечание. Оценка рН растворов для с-молярного раствора слабой кислоты рН ≈ 0,5; рК = -0,5С; для растворов солей слабых кислот:



Значение рК некоторых аминов  
(К — константа диссоциации оснований)

Таблица 9

Амин	рК	Амин	рК
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	3,25		2,74
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,26		9,38
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	4,22		9,15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3,29		8,95
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	3,00		10,01
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	3,25		8,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	3,39		
	3,29		
	2,8		

Примечание. Для аммиака рК = 4,7.

Таблица 10

Ряд стандартных электродных потенциалов  
E<sup>0</sup> (T = 25°C, p = 0,1 мПа (760 мм рт. ст.))

Электродная пара	E <sup>0</sup> , В	Электродная пара	E <sup>0</sup> , В	Электродная пара	E <sup>0</sup> , В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,04	Tl <sup>2+</sup> /Tl	-1,63	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,14
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,99	Be <sup>2+</sup> /Be	-1,58	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,13
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,93	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,18	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,00
K <sup>+</sup> /K	-2,92	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76	Ge <sup>2+</sup> /Ge	+0,01
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,90	Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,89	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,40	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0,83
Na <sup>+</sup> /Na	-2,71	In <sup>3+</sup> /In	-0,34	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,85
La <sup>3+</sup> /La	-2,57	Tl <sup>+</sup> /Tl	-0,33	Pt <sup>+</sup> /Pt	+1,20
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,36	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,28	Au <sup>+</sup> /Au	+1,68
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25		

Таблица 11

Стандартные электродные потенциалы (E<sup>0</sup>) некоторых систем  
(T = 25°C, p = 0,1 мПа (760 мм рт. ст.))

Система	E <sup>0</sup> , В
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> ⇌ 4OH <sup>-</sup>	+0,40
I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2I <sup>-</sup>	+0,54
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,54
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,59
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,71
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0,77
Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Br <sup>-</sup>	+1,07
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+1,23
MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1,36
PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,46
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+1,78
O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+2,07
F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2F <sup>-</sup>	+2,86
F <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2HF (p-p)	+3,06

Произведения растворимости (ПР) некоторых соединений при 25°С

Соединение	ПР	Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgBr	5,3 · 10 <sup>-13</sup>	Cr(OH) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-17</sup>	PbI <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-9</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,2 · 10 <sup>-12</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-31</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-16</sup>
AgCl	1,8 · 10 <sup>-10</sup>	CsClO <sub>4</sub>	4 · 10 <sup>-3</sup>	PbS	2,5 · 10 <sup>-27</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-12</sup>	CsMnO <sub>4</sub>	9 · 10 <sup>-5</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>
AgI	8 · 10 <sup>-17</sup>	CuBr	5 · 10 <sup>-9</sup>	PbS	8 · 10 <sup>-73</sup>
AgNO <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-4</sup>	CuCl	1 · 10 <sup>-6</sup>	Sr(OH) <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-27</sup>
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-20</sup>	CuI	1 · 10 <sup>-12</sup>	SrS	2,5 · 10 <sup>-27</sup>
Ag <sub>2</sub> S	2 · 10 <sup>-50</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-20</sup>	SrCO <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-32</sup>	CuS	6 · 10 <sup>-36</sup>	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-7</sup>
AlPO <sub>4</sub>	6 · 10 <sup>-19</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	8 · 10 <sup>-16</sup>	SrCrO <sub>4</sub>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>
AuBr	5 · 10 <sup>-17</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-38</sup>	SrF <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>-9</sup>
AuCl	2 · 10 <sup>-13</sup>	FerPO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-22</sup>	St <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-31</sup>
Au(OH) <sub>3</sub>	5,5 · 10 <sup>-46</sup>	FeS	5 · 10 <sup>-18</sup>	SrSO <sub>4</sub>	3,2 · 10 <sup>-7</sup>
BaCO <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-10</sup>	HgS	1,6 · 10 <sup>-52</sup>	SrSO <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-8</sup>
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-7</sup>	Hg <sub>2</sub> S	1 · 10 <sup>-47</sup>	TlCl	1,7 · 10 <sup>-4</sup>
BaCrO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>	KClO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-2</sup>	TlI	6 · 10 <sup>-8</sup>
BaF <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-6</sup>	KIO <sub>4</sub>	8 · 10 <sup>-4</sup>	Tl <sub>2</sub> S	5 · 10 <sup>-21</sup>
BaMnO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-10</sup>	La(OH) <sub>3</sub>	6,5 · 10 <sup>-20</sup>	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 · 10 <sup>-3</sup>
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-39</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-3</sup>	Tl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7 · 10 <sup>-8</sup>
BaSO <sub>3</sub>	8 · 10 <sup>-7</sup>	LiF	1,7 · 10 <sup>-3</sup>	U(OH) <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-19</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2 · 10 <sup>-9</sup>	U(OH) <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-45</sup>
Be(OH) <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-32</sup>	MgCO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>	ZnCO <sub>3</sub>	1,5 · 10 <sup>-11</sup>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-97</sup>	MgF <sub>2</sub>	6,5 · 10 <sup>-9</sup>	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,8 · 10 <sup>-8</sup>
BiPO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-23</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-10</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-17</sup>
CaCO <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-9</sup>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-13</sup>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9 · 10 <sup>-33</sup>
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,3 · 10 <sup>-9</sup>	MnCO <sub>3</sub>	1,8 · 10 <sup>-11</sup>	ZnS	1,6 · 10 <sup>-24</sup>
CaCrO <sub>4</sub>	7 · 10 <sup>-4</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-13</sup>	Zr(OH) <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-52</sup>
CaF <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-11</sup>	MnS	2,5 · 10 <sup>-10</sup>	Zr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-132</sup>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-29</sup>	Na <sub>3</sub> Sb(OH) <sub>6</sub>	4 · 10 <sup>-8</sup>	CsBF <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>
CaSO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	Ni <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	4 · 10 <sup>-10</sup>	Cs <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	3 · 10 <sup>-8</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-14</sup>	NiCO <sub>3</sub>	1,3 · 10 <sup>-7</sup>	KB <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-3</sup>
CdS	1,6 · 10 <sup>-28</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-18</sup>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1 · 10 <sup>-5</sup>
CoCO <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>	NiS	3 · 10 <sup>-19</sup>	RbBF <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-3</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-15</sup>	PbCl <sub>2</sub>	1,6 · 10 <sup>-5</sup>	RbClO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>
CoS <sub>α</sub>	4 · 10 <sup>-21</sup>	PbCrO <sub>4</sub>	1,8 · 10 <sup>-14</sup>	Rb <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	9 · 10 <sup>-8</sup>
CoS <sub>β</sub>	2 · 10 <sup>-25</sup>	PbF <sub>2</sub>	2,7 · 10 <sup>-8</sup>	Rb <sub>2</sub> SrF <sub>6</sub>	5 · 10 <sup>-7</sup>

## Список рекомендуемой литературы

1. Николаенко В. К. Решение задач повышенной сложности по общей и неорганической химии / Под ред. Г. В. Лисицына. Киев: Радянська школа, 1990. 160 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1987.
3. Барнارد Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Мир, 1986.
4. Веселовская Т. К., Мачинская И. В., Пржевальская Н. М. и др. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высш. шк., 1988. 256 с.
5. Гаутман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979. 832 с.
6. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. А. Т. Пилипенко. Киев: Наук. думка, 1987. 830 с.
7. Дей К., Селбий Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 566 с.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
9. Зайцев О. С. Общая химия. М.: Химия, 1990. 352 с.
10. Зайцев О. С. Познавательные задачи по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1982. 181 с.
11. Зубович И. А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1989. 432 с.
12. Комтон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1970. 677 с.
13. Химическая энциклопедия. Т. 1—3. М.: Сов. энциклопедия, 1989, 1990, 1993.
14. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
15. Дурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
16. Милкин В. И., Силкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979. 408 с.
17. Новиков Г. И. Основы общей химии. М.: Высш. шк., 1988. 428 с.
18. Пацак Й. Органическая химия. М.: Мир, 1986. 366 с.
19. Свойства неорганических соединений / Под ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983. 390 с.
20. Угай Я. И. Общая химия. М.: Высш. шк., 1989. 463 с.
21. Хомченко Г. П., Хомченко И. Г. Задачи по химии для поступающих в вузы. М.: Высш. шк., 1987. 238 с.

Учебное издание

Николаенко Валдим Константинович

Сборник задач повышенной трудности по химии

Учебное пособие для средних учебных заведений

Зав. редакционно-издательским  
отделом *Г. И. Валидова*  
Технический редактор *Е. В. Ильина*  
Корректор *М. Н. Коробкова*

Н/К

Изд. № Ф30(03). Подписано в печать 29.05.96.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».  
Печать офсетная. Объем 12 печ. л. Тираж 10 000 экз.  
Заказ № 5672. Цена договорная.

Московский институт  
развития образовательных систем  
109004, Москва, Нижняя Радищевская ул., д. 10

Оригинал-макет подготовлен с помощью издательской системы ЗВ2  
в Учебно-издательском центре Высшего химического колледжа *А. В. Бобков* и

Отпечатано  
Федерации